

T H E S E S

présentées à la

F A C U L T E                    D E S                    S C I E N C E S  
D E    L ' U N I V E R S I T E    D E    G R E N O B L E

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES (Mention Sciences Appliquées)

par

Adrien BERTON

-o-

1ère THESE

ETUDE DE NITRURES DE TERRES RARES DU GROUPE CERIQUE

2e THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 Octobre 1967 devant la Commission d'Examen

B. Dreyfus            Président  
A. Lacaze            }  
F. Bertaut            } Examineurs  
J. J. Veyssié        }

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

## PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KÖFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

## PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

## MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGEQUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOGH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.  
CHEEKE J.  
YAMADA O.  
NATR Lubomir  
NAYLOR Arch  
SILBER Léo  
NAZAKI Akihiro  
RUTLEDGE Joseph  
DONOHO Paul  
EGGER Kurt

Mécanique des Fluides  
Thermodynamique  
Physique du Solide  
B.M.P.V.  
Physique Industrielle  
Radioélectricité  
Mathématiques Appliquées  
Mathématiques Appliquées  
Physique Générale  
B.M.P.V.

Le travail exposé dans cette thèse a été effectué dans les laboratoires du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures dirigés par Monsieur le Doyen L. WEIL à qui j'adresse mes sentiments de profonde reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements.

Je remercie Monsieur le Professeur B. DREYFUS et Monsieur le Professeur A. LACAZE pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Ce fut un plaisir, pour moi, que de travailler sous la direction de Monsieur J.J. VEYSSIE, Maître de Recherches, qui n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements. Je suis heureux de l'en remercier ici.

Je ne puis oublier, la précieuse et amicale collaboration de Monsieur CHAUSSY, ainsi que l'aide compréhensive de Messieurs REYNAUD et FAURE-BRAC et des techniciens du Laboratoire.

T A B L E      D E S      M A T I E R E S

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	4
1 -- Introduction.....	4
2 -- Méthodes communes.....	5
3 -- Gamme 1° - 4°K.....	10
4 -- Gamme 4° - 20°K.....	13
5 -- Gamme 20° - 77°K.....	15
6 -- Gamme 77° - 300°K.....	19
7 -- Chaleur spécifique sous champ magnétique.....	23
CHAPITRE II - ETUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE NON MAGNETIQUE : LE NITRURE DE LANTHANE.....	26
1 -- Introduction.....	26
2 -- Nitruure de lanthane - Propriétés électroniques.....	28
1) <i>Etude expérimentale</i> .....	28
2) <i>Discussion - structure électronique               des nitrures</i> .....	36
3 -- Nitruure de lanthane et d'yttrium - propriété du réseau.....	42
1) <i>Modèle à deux températures de Debye</i> .....	43
2) <i>Loi des états correspondants</i> .....	45
CHAPITRE III - ETUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE A VALENCE ANORMALE : LE NITRURE DE CERIUM.....	47
1 - Introduction.....	47
2 - Situation expérimentale de NCe.....	48
3 - Chaleur spécifique et résistivité de NCe.....	49
4 - Etude des propriétés basse température de NCe.....	51
5 - Situation expérimentale et théorique du cérium.....	53
6 - Application du modèle au nitruure de cérium.....	56
CHAPITRE IV - ETUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE MAGNETIQUE : LE NITRURE DE NEODYME.....	61
1 - Introduction.....	61
2 - Mesure de la chaleur spécifique.....	62
3 - Analyse des échantillons.....	63
4 - Résistivité de NNd - effet de l'oxygène.....	64
A/ Résistivité en champ nul.....	64
B/ Cas du nitruure de dysprosium.....	66
C/ Magnétorésistance longitudinale.....	67
5 - Estimation de la chaleur spécifique magnétique.....	69
6 - Le champ cristallin dans NNd.....	71
CONCLUSION.....	75
BIBLIOGRAPHIE	

## I N T R O D U C T I O N

Les premiers éléments de la série des métaux de terre rare (lanthane, cérium, néodyme) présentent chacun des propriétés particulières correspondant à la présence dans la couche 4 f de 0,1 et 3 électrons.

Ainsi le lanthane a une couche 4 f vide, l'ion  $\text{La}^{+3}$  n'est pas paramagnétique ; ses propriétés électroniques ne résultent que de la présence des électrons de valence 5 d<sup>1</sup> et 6 s<sup>2</sup>.

Dans l'ion libre Cérium, les niveaux de l'électron 4 f et des électrons de valence sont très voisins, cette situation est à l'origine de la délocalisation de l'électron 4 f soit à basse température, soit sous pression à haute température. Des études récentes ( 1 ) suggèrent que le passage de l'état tétravalent (non magnétique) à l'état trivalent résulte de la présence au niveau de Fermi d'un niveau virtuel 4 f dont la position est fonction soit de la pression, soit de la température.

Le néodyme est magnétique. Les électrons 4 f sont très localisés, le rôle de l'environnement se réduit à créer à leur niveau un champ électrostatique. Quant aux électrons de valence (5d et 6 s), leurs spins sont polarisés par les ions magnétiques, il en résulte un couplage d'échange indirect entre ces ions ( 2 ).

L'étude des nitrures de ces mêmes métaux de terres rares, composés cfc, doit nous permettre de préciser ces propriétés compte tenu de la présence du métalloïde.

Ainsi pour le nitrure de lanthane, l'apport des électrons de valence de l'azote (2s<sup>2</sup>, 2p<sup>3</sup>) va modifier la

structure électronique, le degré de mélange et la position relative des niveaux du métalloïde et de la terre rare pouvant donner des liaisons à caractère métallique, covalent ou ionique.

Nous nous sommes attachés à préciser ce caractère par des mesures de chaleur spécifique à la lumière des théories existantes sur les carbures et nitrures de métaux de transition ; ces composés étant très proches de N1a par leur structure cristalline et leurs propriétés thermodynamiques.

Le deuxième composé de la série, le nitrure de Cérium, est remarquable, il est le seul qui n'obéisse pas à la contraction des lanthanides, son paramètre cristallin anormalement bas est attribué en général à la présence d'ions  $Ce^{+4}$  (3). De ce fait, cette situation le rapproche du cérium  $\alpha$  tétravalent. Il faut vraisemblablement attribuer cette valence anormale à la présence au niveau de Fermi d'un état lié virtuel 4 f et c'est dans cette direction que notre attention s'est portée.

Le nitrure de néodyme s'ordonne ferromagnétiquement à basse température, le moment déduit de la constante de Curie dans la région paramagnétique est en accord avec la valeur calculée pour un ion  $Nd^{+3}$ , par contre le moment observé dans l'état ordonné est très nettement inférieur à la valeur maximale  $gJ$ . Trammel (4) a attribué cet écart à l'effet du champ cristallin créé par l'environnement cubique.

Si l'on excepte le nitrure de Samarium pour lequel l'écart entre le multiplet fondamental et le premier état excité est relativement faible,  $NNd$  est le seul composé de la première série à présenter un comportement paramagnétique d'ion libre. Dans ces conditions, le peuplement des sous-niveaux du fondamental donne une contribution sous la forme d'une anomalie de SCHOTTKY dont l'étude fournit des renseignements sur le champ cristallin. C'est dans ce but que nous avons mesuré la chaleur spécifique de  $NNd$ .

Au terme de ce bref rappel des problèmes posés par le remplissage de la couche 4 f par 0,1 et 3 électrons, le plan de notre travail s'ordonne comme suit.

Dans le chapitre I, nous décrivons les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Le chapitre II sera consacré à l'étude de la structure électronique du nitrure de lanthane, puis le chapitre III nous permettra de préciser la situation du nitrure de cérium compte tenu des travaux sur le cérium, enfin nous examinerons dans le chapitre IV l'action du champ cristallin sur les propriétés magnétiques d'un nitrure du groupe cérique :  $\text{MNd}$ .

## C H A P I T R E      I I

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### I - INTRODUCTION

Ce sont essentiellement des expériences de chaleur spécifique et de résistivité qui ont été effectuées au cours de ce travail.

Les ensembles cryogénique et électrique utilisés pour les mesures de chaleur spécifique étant parfaitement adaptés à celles de résistivité, nous nous contenterons de décrire les techniques propres à la chaleur spécifique.

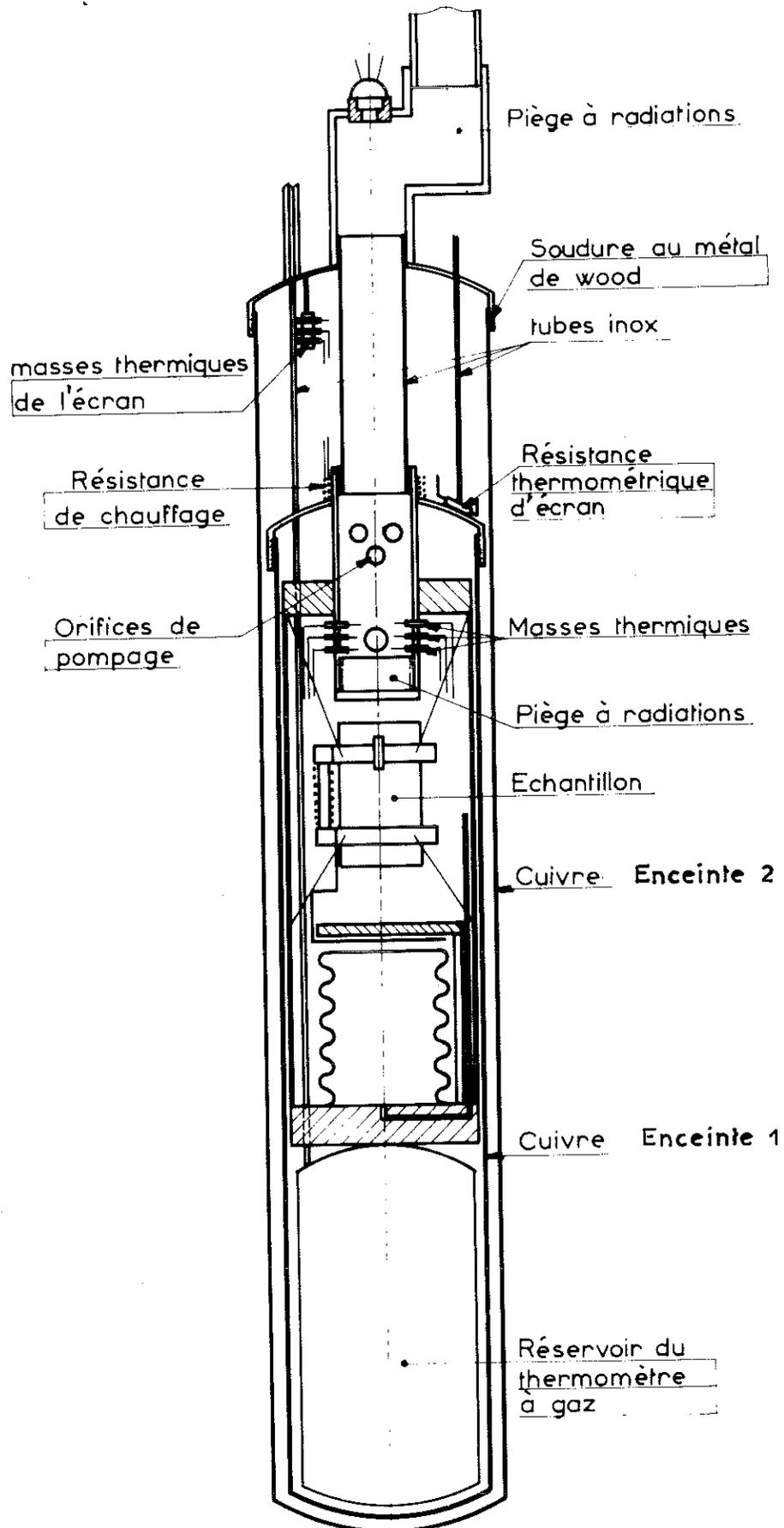
La méthode de mesure de la chaleur spécifique utilisée consiste à isoler, quand il est à la température  $T$ , l'échantillon du milieu extérieur par une enceinte ou un système d'enceintes, à apporter une quantité d'énergie connue  $\Delta W$  et à mesurer l'élévation de température  $\Delta T$  correspondante.

La chaleur spécifique moyenne est calculée à la température  $T_M = T + \frac{\Delta T}{2}$  par la formule :  $C(T_M) = \frac{\Delta W}{\Delta T}$

La température est mesurée par l'intermédiaire d'un thermomètre à résistance pour lequel il faut connaître l'équivalence  $R \leftrightarrow T$ , alors que l'énergie est apportée par effet Joule.

La zone de température étudiée s'étendant de  $1^\circ$  à  $300^\circ K$ , nous sommes amenés à modifier d'une part l'isolement thermique, d'autre part les thermomètres à résistance et leur loi d'équivalence. Néanmoins, certaines techniques resteront communes quelle que soit la zone de température étudiée, il s'agit :

Fig: 1. Schéma du calorimètre



- 1) de la mesure de  $\Delta W$
- 2) de la mesure de la résistance qui nous sert de thermomètre
- 3) des mesures de température qui s'effectuent soit avec un thermomètre à pression de vapeur, soit avec un thermomètre à gaz.

Dans un premier chapitre, nous exposerons les techniques communes énumérées ci-dessus, dans un deuxième chapitre, nous examinerons séparément les différentes gammes de température qui nécessitent des méthodes particulières.

## II - METHODES COMMUNES

Nous utilisons un calorimètre dont le schéma de principe est donné sur la figure 1, il a été décrit en détail par CHAUSSY (39).

### A/ MESURE DE W

L'énergie est apportée par le passage d'un courant  $I$  dans une résistance de chauffage  $R$  solidaire d'un ensemble qui permet de maintenir l'échantillon que nous appellerons "groupe de mesure". Il faut donc connaître  $V_{\text{chauffage}}$  et  $I_{\text{chauffage}}$ .

On réalise un circuit série, source de tension, résistances variables, résistance étalon et résistance de chauffage. Pour une source de tension donnée, la puissance de chauffage étant limitée par la valeur de

$R_{\text{chauffage}}$ , nous utiliserons soit un accumulateur de 12 volts, soit du 110 V continu de telle façon que les puissances de chauffage soient compatibles avec les capacités calorifiques mesurées.

Le courant  $I$  est connu par la mesure de la tension  $V$  aux bornes de  $R$  étalon avec un ensemble potentiomètre-galvanomètre. On mesure de même par une méthode des 3 fils, la tension  $V$  aux bornes de  $R$ .

La méthode des 3 fils est imposée par le fait qu'une énergie non connue est dissipée dans les fils d'arrivée du courant à la résistance. Ceux-ci sont choisis de telle façon qu'ils dissipent une fraction très faible de l'énergie totale sans amener des pertes très importantes par conduction.

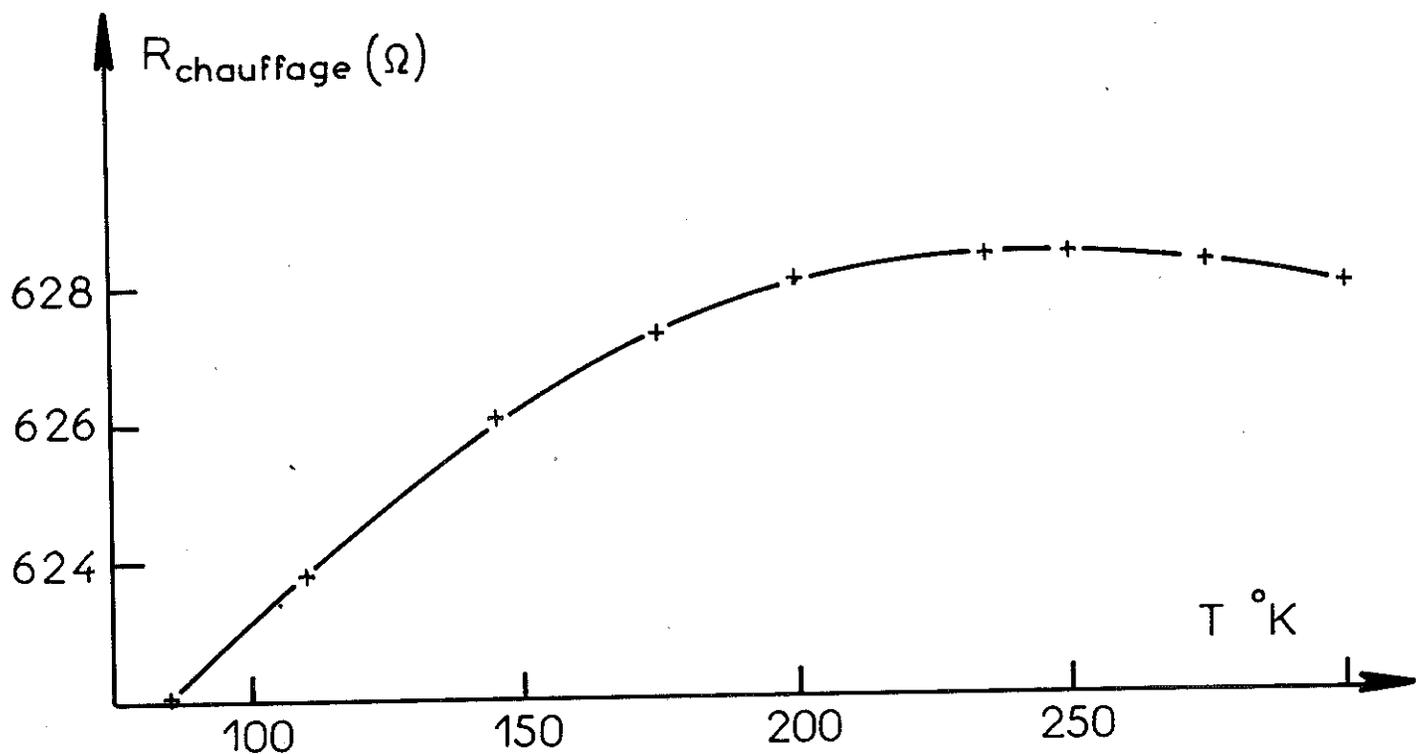
D'une façon générale, ces fils seront en constantan, qui est utilisé pour la résistance de chauffage ; il présente un coefficient de température très faible.

Nous avons aussi utilisé des jauges de contrainte de 600  $\Omega$ , elles ont pour des températures supérieures à 100°K un coefficient de température excellent. (Voir figure 2 ).

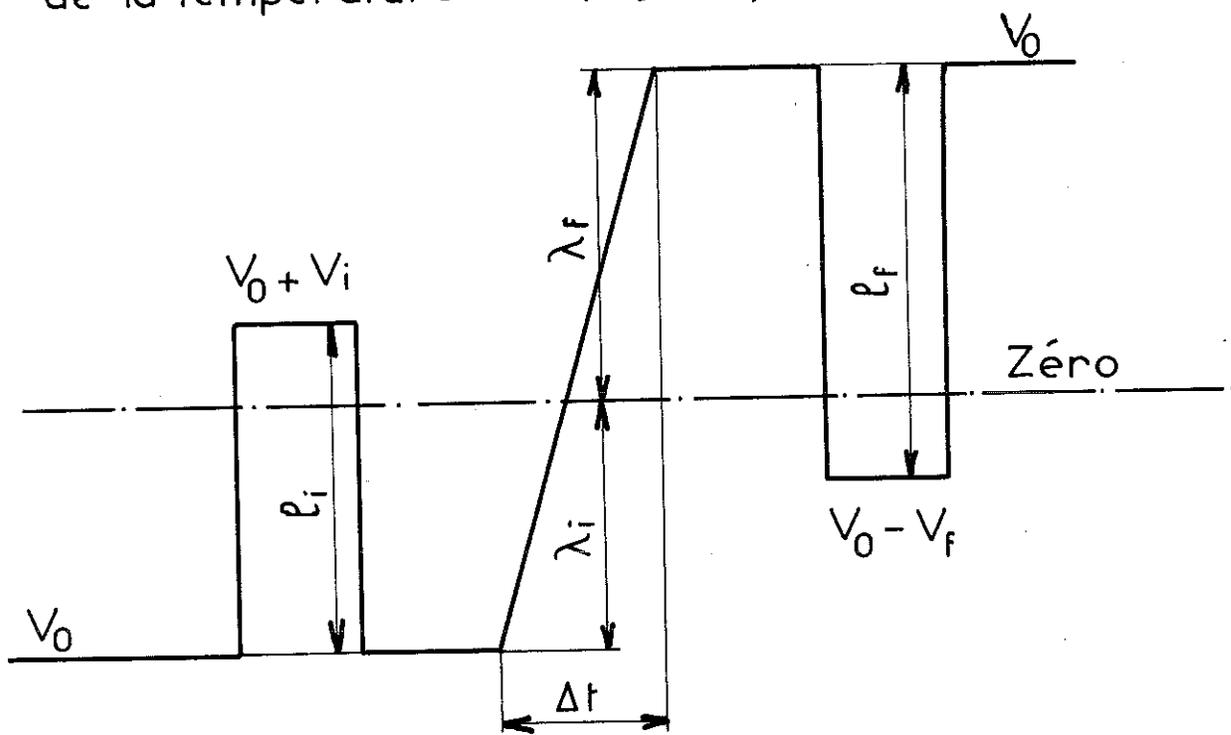
Le chauffage de l'échantillon étant discontinu, on fait débiter la source de tension sur une résistance équivalente à  $R_{\text{chauffage}}$ . Le temps de chauffage est mesuré par un chronomètre électronique commandé par l'interrupteur de chauffage.

#### B/ MESURE DE LA RESISTANCE THERMOMETRIQUE

La mesure de  $R_{\theta}$  se fait avec un montage potentiométrique,  $R_{\theta}$  est incorporé dans un circuit série source de tension - résistances variables qui sont très grandes



Variation d'une jauge de contrainte en fonction de la température (Figure 2)



Courbe d'échauffement (Figure 3)

devant  $R_{\theta}$  de façon que le courant  $I_{\theta}$  ne soit pas affecté par les variations de  $R_{\theta}$ . Pour connaître  $R_{\theta}$  on mesure  $V_{\theta}$  par une méthode des 4 fils et  $I_{\theta}$  par l'intermédiaire d'une résistance étalon. En fait, on ne mesure pas  $V_{\theta}$  à chaque point de chaleur spécifique, on enregistre les variations de  $V_{\theta}$  par rapport à une tension de référence  $V_0$  donnée par le potentiomètre. Ces variations sont amplifiées (ampli Beckman) et enregistrées. Les déséqui-

libres par rapport à  $V_0$  étant petits, on peut calculer  $V_{\theta}$  si l'on connaît la position du zéro de tension que l'on obtient en fermant le circuit d'alimentation sur une tension nulle. Par ce moyen, on tient compte des forces thermoélectriques qui apparaissent le long des 2 fils de tension et qui varient avec la température. Sur la courbe (3) on représente un point de chaleur spécifique obtenu sur l'enregistreur.

Pour calculer  $V_{\theta i}$  et  $V_{\theta F}$ , il suffit de connaître le déséquilibre par rapport à la ligne de zéro avant et après échauffement, pour cela on crée un déséquilibre connu  $v_i$  et  $v_f$  de longueur  $\lambda_i$  et  $\lambda_f$ , ce qui nous permet de calculer :

$$\Delta v_i = \frac{v_i \lambda_i}{\lambda_i}$$

$$\Delta v_f = \frac{v_f \lambda_f}{\lambda_f}$$

( $\lambda_i$  et  $\lambda_f$  étant les longueurs mesurées entre les paliers et la ligne de zéro au point milieu de l'échauffement).

Le déséquilibre de  $V_{\theta}$  s'effectuant par rapport à une tension de référence  $V_0$ , nous aurons :

$$V_{\theta i} = V_0 + \Delta v_i$$

$$V_{\theta F} = V_0 - \Delta v_F$$

Cette méthode suppose que les prolongements tracés sur les paliers initial et final correspondent à la réalité, il faudra s'assurer que les pentes des paliers avant et après échauffement ont peu varié et surtout n'ont pas changé de signe. On voit donc l'importance des prolongements. Les erreurs commises sur le tracé sont aléatoires et non chiffrables, pour les minimiser il est nécessaire de maintenir les variations de température avant et après échauffement soit nulles soit linéaires.

Les mesures de  $\lambda_i$  et  $\lambda_F$  se faisant à 2/10 mm près, l'erreur relative sur la mesure de  $\Delta R$  ne sera pas inférieure à  $\frac{3 \text{ ou } 4}{1000}$ .

#### C/ MESURE DE LA TEMPERATURE T

La manipulation de chaleur spécifique nous donne des valeurs de  $R_{\theta}$ , pour pouvoir exploiter celles-ci, il faut connaître une loi d'équivalence  $R \leftrightarrow T$ . Pour obtenir cette loi il est donc nécessaire de mesurer la température T et la résistance R ; la mesure de R se fait avec l'appareillage décrit ci-dessus, celle de T nécessite la mise en place de thermomètres qui permettent d'obtenir la température vraie à laquelle se trouve la résistance R et l'échantillon.

1) Le premier de ces thermomètres utilise la mesure de la tension de vapeur saturante d'un liquide. Il est utilisé d'une part dans la zone 1 - 4°K et d'autre part pour la mesure des points fixes He - H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> etc... Il est constitué par un bulbe de Cu placé au niveau de R<sub>0</sub>, on élimine de cette façon les effets de pression hydrostatique importants surtout avec les gaz lourds (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). La pression jusqu'à 10 cm d'Hg est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure et pour des valeurs inférieures à l'aide d'un manomètre à huile. Les lectures se font avec un cathétomètre ( $\frac{1}{100}$  mm), la difficulté de la mesure est d'obtenir un ménisque net, en pratique on admet quelques  $\frac{1}{100}$  de mm d'erreur.

2) Dans les zones de température comprises entre deux points fixes, on utilise un thermomètre à volume constant qui, étalonné en un point fixe (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), donne la température dans une gamme assez étendue sans erreurs appréciables.

Il est constitué d'un réservoir en cuivre relié à un manomètre à huile par l'intermédiaire de capillaires en acier inoxydable et en cuivre. La partie du capillaire comprise dans le cryostat est placée dans une enceinte de vide pour que la répartition de température ne soit pas modifiée par le niveau du fluide cryogénique. A l'extérieur un système de vannes avec pression et vide permet de maintenir le niveau de l'huile à un niveau constant. On lit la différence de pression à l'aide d'un cathétomètre.

A partir de la mesure de  $p$ , il faut calculer la température  $T$  du réservoir  $R$ . La pression mesurée est corrigée de l'effet thermomoléculaire. Connaissant  $p_0$  et  $T_0$ , pression et température mesurées lors du point d'étalonnage avec le fluide cryogénique, la loi des gaz parfaits nous donne une température approchée  $T_a = \frac{T_0}{p_0} \times p_{\text{corrigée}}$ . La température réelle est obtenue en tenant compte :

- 1) de l'imperfection du gaz He
- 2) du volume mort compris entre le calorimètre et le manomètre
- 3) de la dilatation du bulbe pour les températures supérieures à 20°K.

L'ensemble de ces corrections calculées a priori, ont pu être vérifiées en mesurant par exemple à 20°K la température d'ébullition de l'hydrogène et en calculant cette même température avec le thermomètre à gaz étalonné à 4,2°K. Les écarts enregistrés sont très légèrement supérieurs aux erreurs résultant des mesures de pression.

### III - GAMME 1° - 4°K

A/ GENERALITES-La manipulation s'effectue avec l'enceinte n° 1, cela permet d'admettre une quantité d'hélium liquide plus importante et d'autre part d'améliorer lors de l'étalonnage le contact thermique entre le fluide cryogénique et la résistance de carbone à étalonner.

- L'échantillon est serré dans deux colliers de cuivre supportant les résistances de carbone et de chauffage, il est isolé de la masse du calorimètre par des fils de nylon et par un vide de  $10^{-6}$  mm Hg. Le refroidissement de l'échantillon se fait grâce à un contact mécanique, les frigories sont transmises au groupe de mesure grâce à une languette de Cu.

- Pour l'étalonnage de  $R_{\theta}$ , la température  $T$  du bain d'hélium est mesurée par un thermomètre à tension de vapeur (décrit plus haut), il est nécessaire pour mesurer le couple  $(R, T)$  d'avoir une température stable. La régulation du bain d'hélium s'effectue grâce à une résistance de chauffage placée au fond du vase, l'énergie dégagée compense un débit de la pompe légèrement supérieur au débit d'équilibre. Cette énergie est commandée par un système asservi aux variations d'une résistance de carbone placée dans le calorimètre.

#### B/ LOI D'ETALONNAGE

- L'étalonnage nous permet d'obtenir un certain nombre de couples de valeurs  $(R, T)$ . Pour calculer notre chaleur spécifique il est nécessaire pour des facilités de calcul de posséder une loi mathématique reliant  $R$  et  $T$ . La variation d'une résistance de carbone peut s'exprimer par un développement limite en  $\log R$  de la forme :

$$\frac{1}{T} = a + \frac{b}{\log R} + c(\log R)^2 + d(\log R)^3 + \dots$$

Le nombre de coefficients dépend en théorie de l'intervalle de température étudié et de sa largeur.

- Les coefficients sont obtenus grâce à une calculatrice électronique qui utilise la méthode des moindres carrés, méthode valable si celle-ci dispose d'au moins trois fois plus de couples (R, T) que de coefficients à calculer. Comme il n'est pas possible pour des raisons de temps et de quantité d'hélium d'obtenir plus d'une vingtaine de couples (R, T), on voit que le développement limité devra s'arrêter au cinquième terme.

- En pratique, on utilise une loi de la forme :

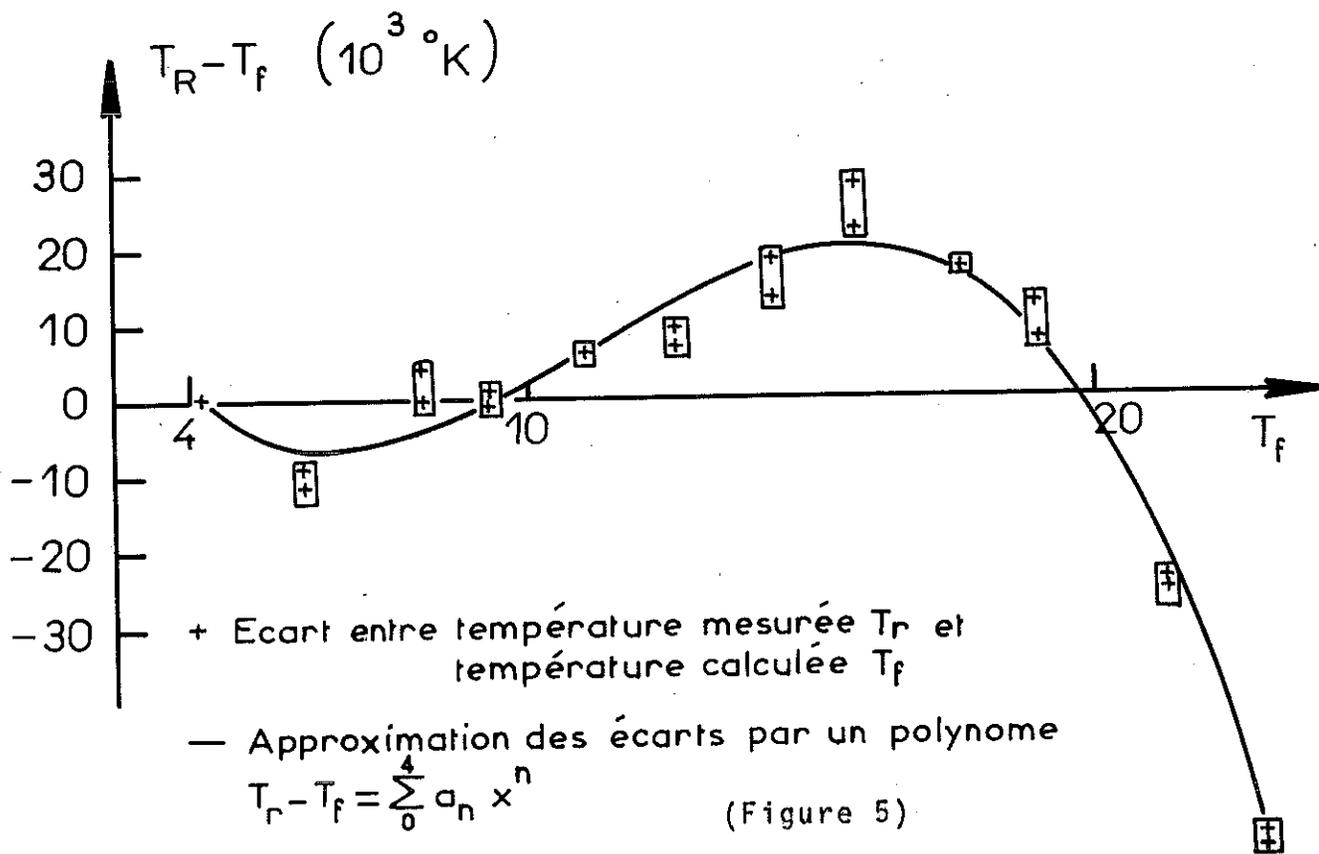
$$\frac{1}{T_f} = a + \frac{b}{\log R} + c(\log R)^2 + d(\log R)^3 + e(\log R)^4 \quad (1)$$

Si l'on désigne par  $T_f$ , la température calculée, nous pouvons tracer la courbe  $T_R - T_f$  qui nous permet d'apprécier les écarts entre points calculés et points mesurés. On voit sur la courbe (4) que la dispersion reste inférieure à  $\pm 2 \cdot 10^{-3} \text{°K}$ . Celle-ci est due à :

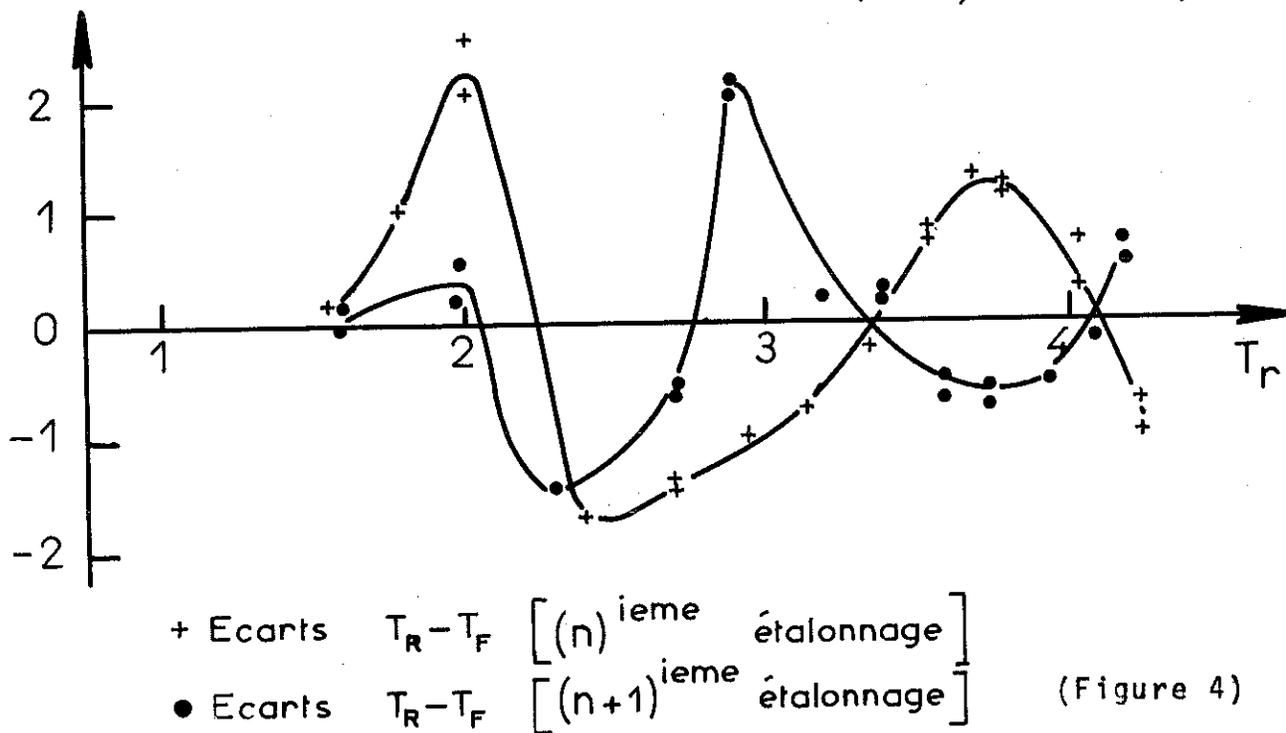
1) L'approche de la loi réelle  $\frac{1}{T} = f(R)$  par la loi (1) n'est pas rigoureuse, on peut expliquer ainsi les petites oscillations autour d'un écart nul.

2) Les erreurs expérimentales qui ne dépassent pas le  $\frac{1}{1000}$  (voir courbe 4).

Voyons l'importance de cette dispersion sur la chaleur spécifique. Les deux courbes de la figure 4 représentent les écarts  $T_R - T_f$  de deux étalonnages successifs d'une même résistance de carbone cyclée. Si l'on calcule un  $\Delta T$  à partir d'un  $\Delta R$  donné au moyen des deux étalonnages, l'erreur relative  $\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$  est inférieure à 5/1000. Les oscillations des deux courbes étant différentes, on peut conclure que leur effet est pratiquement



Etalonnage d'une résistance de carbone Allen Bradley  
 (68Ω; 0,5W) (4°; 20°K)



Etalonnage d'une résistance de carbone Allen Bradley  
 (68Ω; 0,5W) (1°; 4°K)

nul sur le résultat de la chaleur spécifique. Nous nous sommes placés dans un cas défavorable, les erreurs étant inférieures à celles supposées. On peut donc admettre la loi (1) comme une bonne représentation de notre résistance de carbone pour la gamme  $1^{\circ} - 4^{\circ}\text{K}$ .

#### IV - GAMME $4^{\circ} - 20^{\circ}\text{K}$

A/GENERALITES - Pour cette gamme de température, il est nécessaire d'isoler le calorimètre (enceinte n° 1) du fluide cryogénique (hélium liquide) pour :

- 1) diminuer les pertes par conduction et rayonnement
- 2) permettre d'élever la température de l'ensemble du calorimètre.

Pour ces raisons on adjoint une enceinte supplémentaire (enceinte n° 2) qui sera vidée.

- Le calorimètre ainsi isolé, (vide dans l'enceinte 2, tube de pompage inox), il est possible d'élever sa température et de la réguler. Le chauffage se fera par une résistance de  $50 \Omega$  en rubans, ce qui permet un chauffage homogène du calorimètre. La température est lue par un thermomètre secondaire, une résistance Speer placée sur le chapeau de l'enceinte 1. Le chauffage est asservi aux variations de la résistance Speer, le système se bloquant pour des variations positives par rapport à une position d'équilibre de la résistance thermométrique.

#### B/ LOI D'ETALONNAGE

Cette régulation permet d'obtenir une température stable pour l'étalonnage. On utilise le thermomètre à gaz étalonné à la température de l'hélium pour mesurer cette

température, tandis que la résistance  $R_{\theta}$  est mesurée avec le système décrit plus haut. Cet étalonnage nous donne une quinzaine de couples  $(R, T)$  avec lesquels il faut calculer une loi  $\frac{1}{T} = f(R)$ . La gamme de température étant élargie il n'est plus possible d'obtenir avec une loi à 5 coefficients une bonne approximation de la loi  $\frac{1}{T} = f(R)$  d'autre part, il est exclus d'augmenter le nombre de coefficients. Nous avons donc adopté une loi à 3 coefficients  $\frac{1}{T_f} = a + \frac{b}{\log R} + c \log R$  qui constitue une solution approchée.

Dans une première étape, la machine calcule les coefficients  $a, b, c$  puis  $T_f$ , nous pouvons tracer alors les écarts  $(T_R - T_f)_1 = f(T_f)$  [courbe (5)]. En moyenne, ces écarts se situent suivant une courbe qu'il est facile d'approximer par une loi algébrique, nous prendrons un polynome de la forme  $(T_R - T_f)_2 = a_0 + a_1 T_f + a_2 T_f^2 + a_3 T_f^3 + \dots$  dont les coefficients sont calculés par la machine avec les couples  $(R, T)$ . Si l'on trace maintenant  $(T_R - T_f)_1 - (T_R - T_f)_2 = f(T_f)$ , nous obtenons une courbe semblable à la courbe (4).  
 - (on est donc ramené au même problème que pour la zone  $(1^\circ - 4^\circ K)$  - Les mêmes conclusions sont valables). La figure 5 nous permet de voir deux choses :

- La dispersion des mesures pour un point d'étalonnage
- La validité de l'approximation au 2e ordre de  $T_f$ .

Nous voyons que les déviations sont légèrement supérieures à ce qui est obtenu entre 1 et  $4^\circ K$ , les mesures au thermomètre à gaz étant plus délicates, d'autre part le polynome

introduit de petites oscillations de faible amplitude dont l'effet n'est pas ressenti par la chaleur spécifique

V - GAMME 20° - 77°K

A/GENERALITES - A partir de 20°K, il est plus intéressant pour plusieurs raisons de se servir de l'hydrogène liquide comme fluide cryogénique.

- 1) l'autonomie est plus grande
- 2) les pertes par conduction et par rayonnement sont plus faibles.

Nous conservons le système des deux enceintes pour permettre la régulation du calorimètre. En effet, les pertes par conduction des fils et par rayonnement augmentent avec l'écart de température entre l'échantillon et le calorimètre. Nous maintenons la température de ce dernier de façon que l'écart ne dépasse pas 2 à 3 degrés. Cet écart est suffisant car le découplage thermique à ces températures entre l'échantillon et son entourage est grand. La température de l'écran est lue par la résistance de carbone Speer entre 20° et 40°K, puis avec une résistance de platine (100  $\Omega$  0°C) entre 40°K et 77°K.

- Mesure de la température : Dans cette zone de température, la résistance de carbone varie très peu, ce qui rend difficile d'une part les mesures fines de température (étalonnage), d'autre part l'approximation correcte de la loi  $\frac{1}{T} = f(R)$ . Aussi, à partir de 20°K, nous adoptons comme thermomètre secondaire une résistance de platine (100  $\Omega$  0°C).

- Étalonnage : L'étalonnage de R platine s'effectue avec le thermomètre à gaz dont la variation est calibrée au point fixe 20°K. De la même manière qu'entre 4° - 20°K, on relève des couples de valeurs (R, T).

#### B/ LOI DE CORRESPONDANCE $R \leftrightarrow T$

Depuis de nombreuses années, les résistances de platine sont utilisées comme étalons de température dans la gamme 20° - 90°K. Les études menées ont consisté surtout à l'obtention d'un thermomètre dans toute une gamme de température en ne le mesurant qu'en quelques points fixes. Pour cela il est nécessaire de connaître un thermomètre donné dans toute la gamme désirée et l'on se contentera de comparer les différents thermomètres dont on veut se servir au thermomètre étalon. Dans notre cas, la comparaison devra se traduire par une relation d'usage commode pour la machine à calculer. Si nous disposons d'un thermomètre A dont l'équivalence  $R_A \leftrightarrow T$  est connue dans toute la gamme de température, une relation liant  $R_A$  et  $R_x$  (valeur de notre résistance) résoudra le problème. Le calcul de la température s'effectuera suivant le schéma.

$$R_x \xrightarrow{R_A = f(R_x)} R_A \xrightarrow{T = f(R_A)} T$$

donnée de la manipulation

La connaissance de 2 relations est donc nécessaire

$$1) R_A = f(R_x)$$

$$2) T = f(R_A)$$

1) Relation  $R_A = f(R_x)$ 

a) Si  $\rho_i = f(T)$  est la résistivité du platine, on peut écrire :

$$R_x = G_x \rho_i(t) + R_{0x} \quad \text{où } G_x \text{ est un facteur géométrique et } R_{0x} \text{ est la résistivité résiduelle}$$

Une première hypothèse consiste à supposer que les résistances  $R_A$  et  $R_x$  ont la même résistivité, on peut écrire pour le thermomètre A la relation :

$$R_A = G_A \rho_i(t) + R_{0A}$$

En mesurant le thermomètre x aux températures  $T_1$  et  $T_2$  ( $R_{x1}$  et  $R_{x2}$ ) et si  $R_{A1}$  et  $R_{A2}$  sont les valeurs du thermomètre A à ces mêmes températures, il vient la relation :

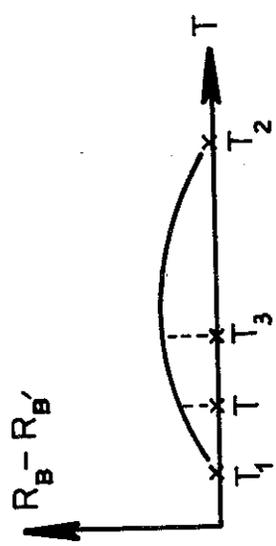
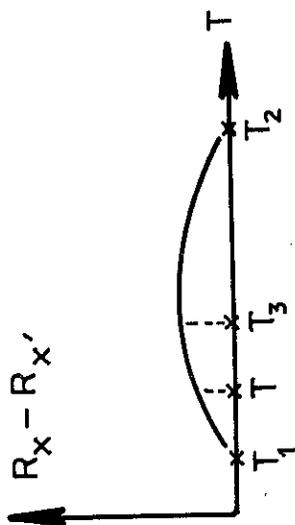
$$\frac{R_x - R_{x1}}{R_x - R_{x2}} = \frac{R_A - R_{A1}}{R_A - R_{A2}}$$

Pour une valeur  $R_x$ , nous obtiendrons une valeur approchée de  $R_A$ ,  $R'_A$  telle que  $R'_A = aR_x + b$  (1) de même pour une valeur  $R_A$ , nous obtiendrons la valeur approchée de  $R_x$ ,  $R'_x$  telle que  $R'_x = cR_A + d$  (2). La figure (6) montre dans un diagramme  $R'_x - R_A = aR_x + b = f(R_x)$  l'approximation résultant de l'hypothèse précédente.

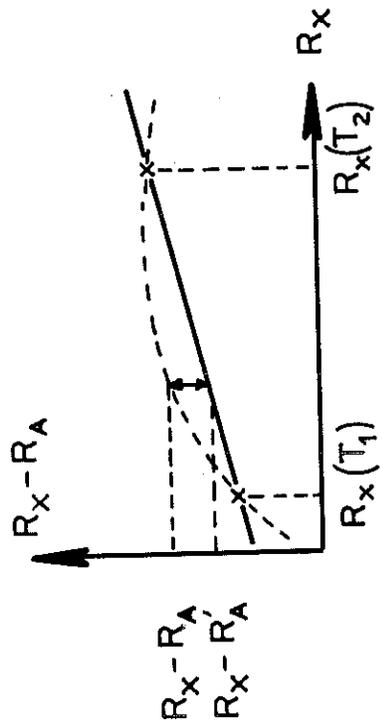
b) L'extrapolation peut être améliorée avec des hypothèses supplémentaires. Mais le problème doit être résolu de façon inverse, on calcule la résistance  $R_x$  qui correspond à la température T. La relation (2) nous donne une première approximation de la résistance  $R_x$ .

$$R'_x = cR_A + d$$

De même pour un deuxième thermomètre étalon B de résistance

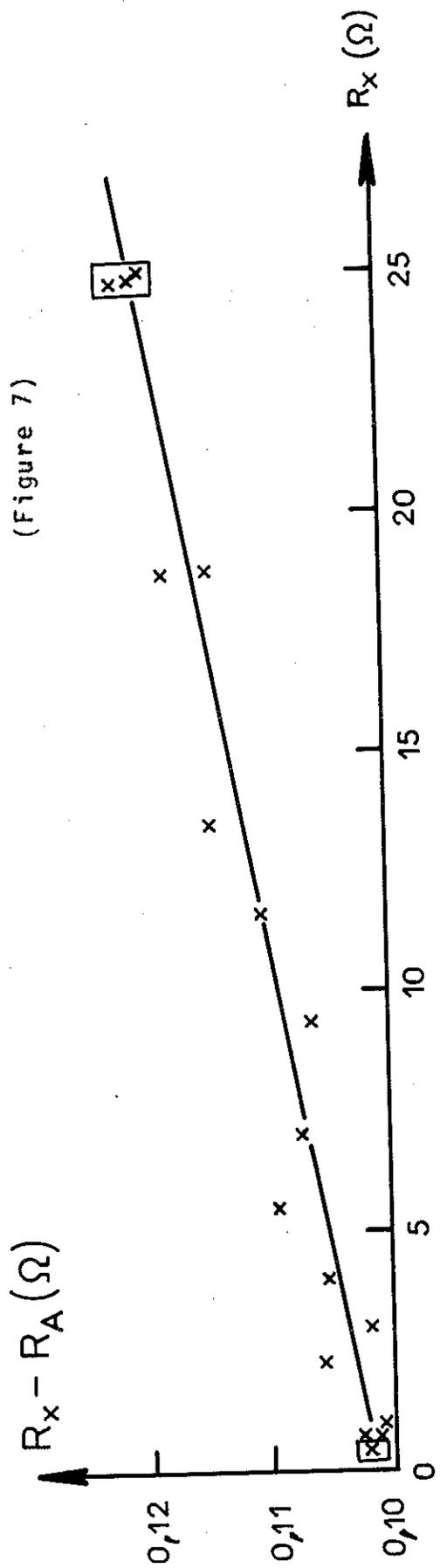


Variation de  $R_x - R'_x$  et  $R_B - R'_B$  entre les points d'étalement  $T_1$  et  $T_2$



Variation de  $R_x - R'_A$  calculée  
 variation de  $R_x - R_A$  réelle  
 ↑ ↓ écart  $\Delta R_A$  entre la valeur calculée et la valeur réelle

(Figure 6)



Vérification de la loi  $R_x - R_A = \alpha R_x + \beta$  (Figure 8)

(Figure 7)

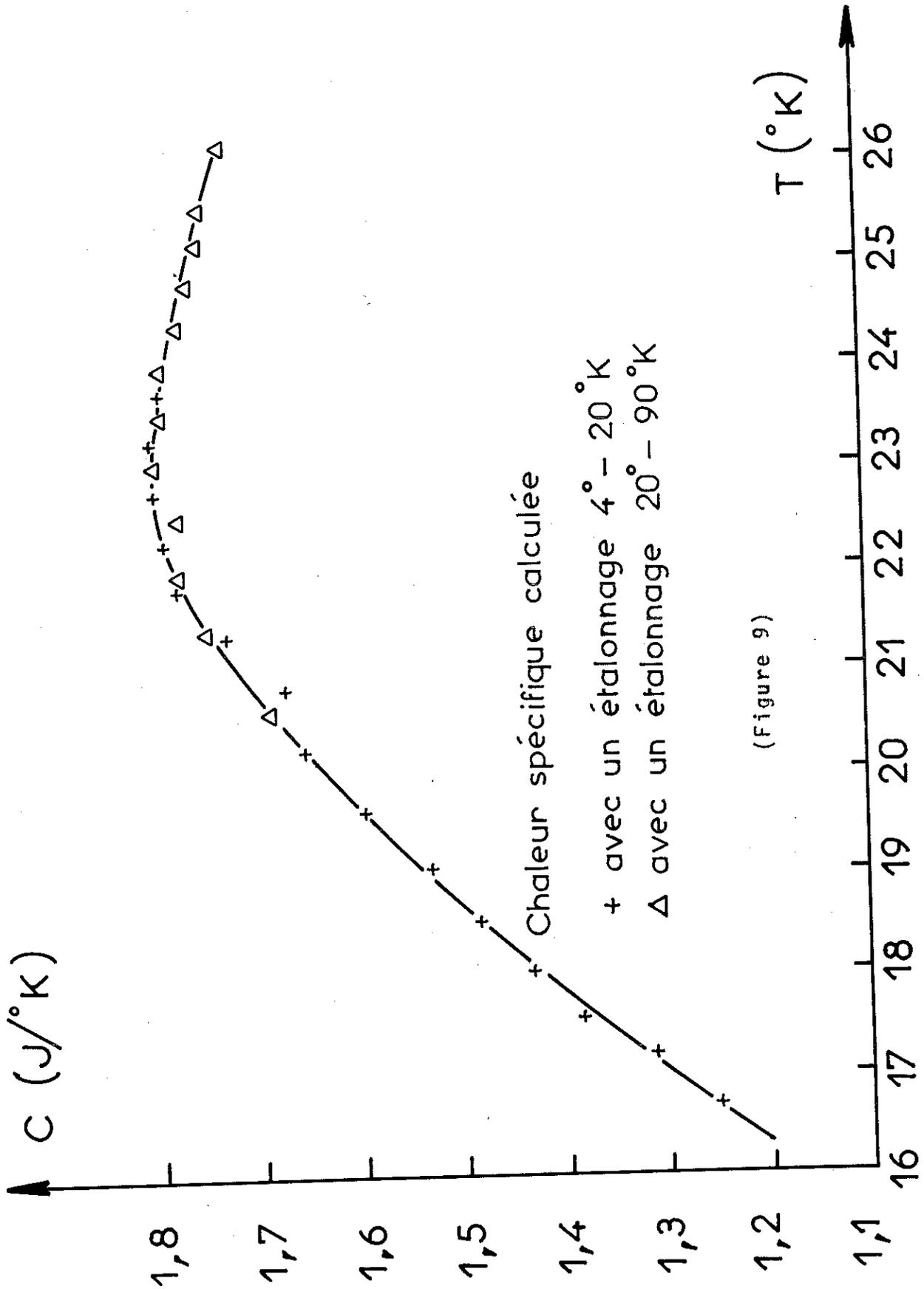
$R_B$ , on peut calculer une valeur approchée  $R'_B$  telle que  $R'_B = eR_A + F$ . L'hypothèse consiste alors à supposer que les écarts  $R_x - R'_x$  et  $R_B - R'_B$  ont la même variation en fonction de la température (voir figure 7). La connaissance d'un troisième point d'étalonnage pour  $R_x$  ( $R_{x_3}, T_3$ ) nous donne la relation :

$$\frac{R_x'' - R'_x}{R'_B - R_B} = \frac{R'_{3x} - R_{3x}}{R'_{3B} - R_{3B}} \quad R_x'' \text{ est la nouvelle valeur approchée de } R_x.$$

c) Pour tester ces différentes approximations, notre thermomètre  $R_x$  a été étalonné aux températures de l'hydrogène et de l'oxygène liquide - avec ces deux valeurs, nous traçons la droite  $R_x - R_A = \alpha R_x + \beta$  (3) qui correspond à l'approximation (a). Le comportement de  $R_x$  entre ces deux températures a été étudié en mesurant au thermomètre à gaz, des températures intermédiaires. Les points expérimentaux portés sur la figure (8) ne permettent pas de détecter la déviation systématique tracée sur la figure (6). Les écarts  $\Delta R_A$  (c'est-à-dire l'erreur sur la température) sont bien inférieurs aux erreurs expérimentales que l'on peut estimer de l'ordre de  $10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$  dans cette zone de température. En conclusion à chaque  $R_x$  (donnée de la manipulation), nous associerons un  $R_A$  calculé au moyen de la relation (3).

$$2) \quad T = f(R_A)$$

Le thermomètre  $R_A$  est un étalon dont nous possédons des couples  $(R, T)$  tous les degrés dans la zone  $20^\circ - 90^\circ\text{K}$ . Les températures intermédiaires seront calculées par extrapolation. La variation de  $R = f(T)$  au voisinage



(Figure 9)

de 20°K étant très rapide, il n'est pas possible de faire une extrapolation linéaire entre deux points (l'erreur sur  $\Delta T$  pourrait atteindre  $\frac{1}{100}$ °K). Aussi nous utilisons la méthode suivante :

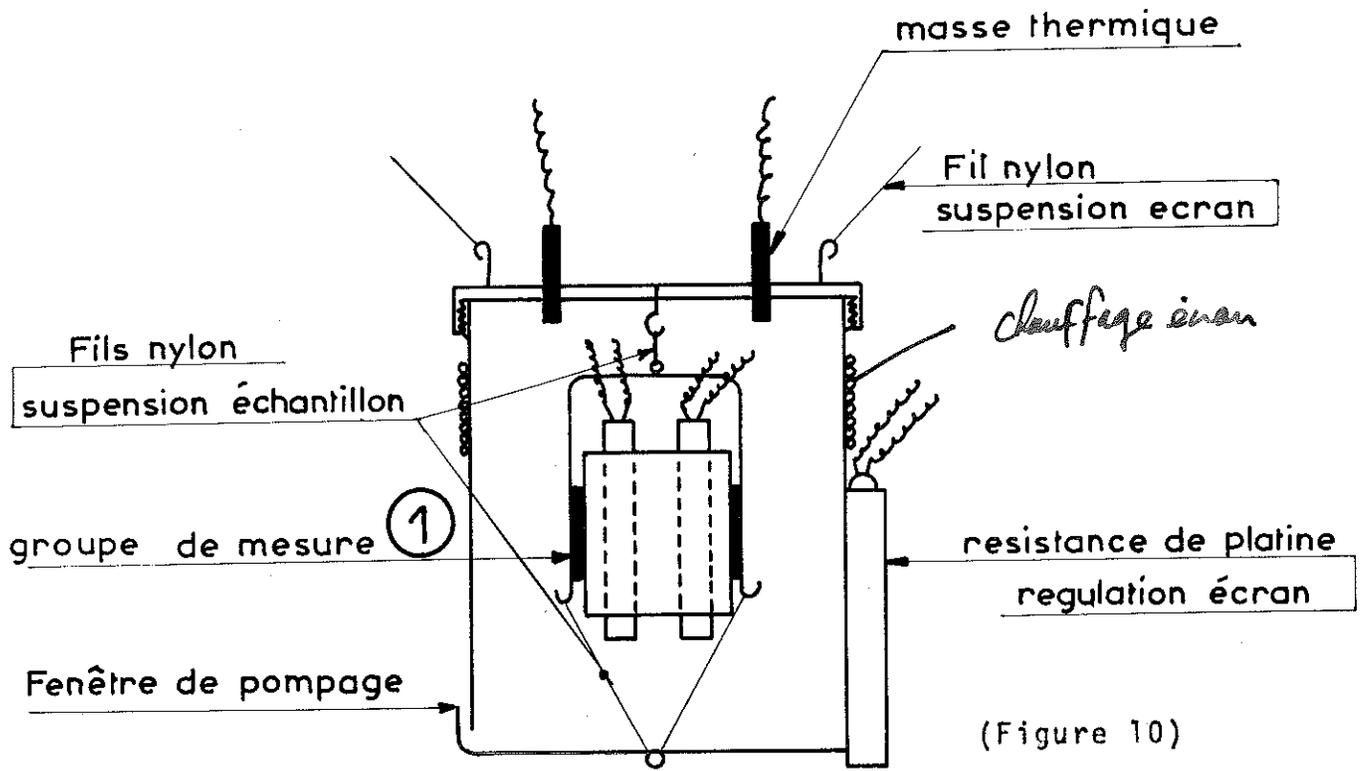
- Un polynome représentera la variation  $R = f(T)$  sur un intervalle de 5°K, pour le calculer la machine utilise les valeurs expérimentales d'une quinzaine de points (cinq avant l'intervalle considéré, cinq après).

De cette façon, l'erreur sur le calcul de T ne dépasse pas  $\frac{5}{10\ 000}$ °K, erreur négligeable devant les erreurs de dépouillement dues aux tracés des paliers. Pour vérifier la validité de la loi d'étalonnage au dessus de 20°K, nous avons mesuré à partir de 4°K jusqu'à 24°K, avec une résistance de carbone, un échantillon dont on a calculé C avec le programme 4-20°K, ce même échantillon a été mesuré à partir de 20°K avec une résistance de platine. Les 2 courbes obtenues (figure 9) ne présentent pas de différence supérieure à la dispersion expérimentale. Comme la sensibilité de la résistance de platine est faible à 20°K, (les erreurs de mesure doivent s'y ressentir fortement), on peut être satisfait de la loi d'équivalence choisie.

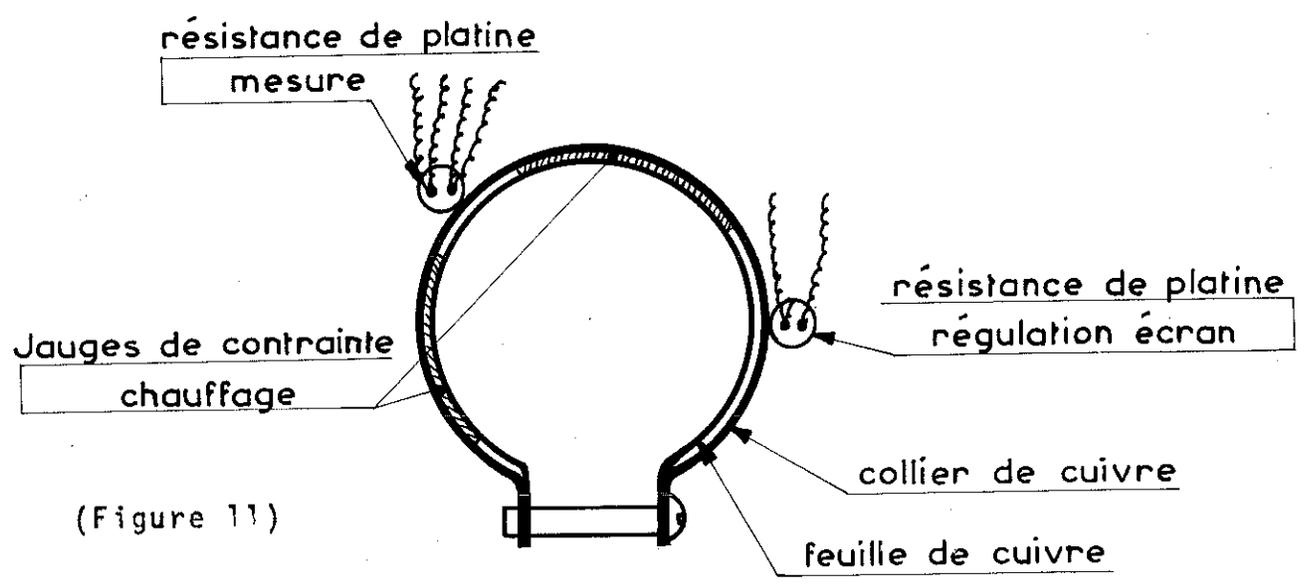
## VI - TECHNIQUE 77°-300°K

### A/ INTRODUCTION

L'échantillon est refroidi à la température de l'azote liquide, fluide utilisé pour cette gamme de température. Très vite on enregistre une augmentation des pertes par rayonnement et conduction, celles-ci deviennent du même ordre de grandeur que la puissance



### Détail ①



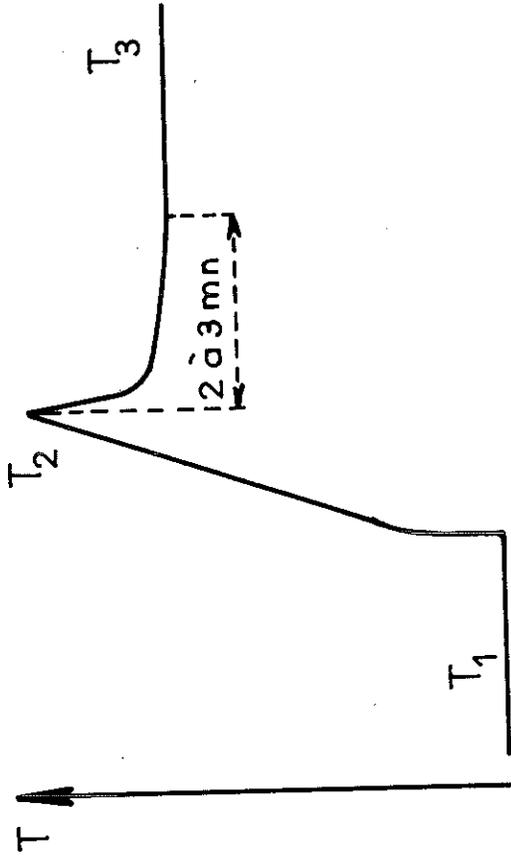
Ecran et groupe de mesure pour des mesures de chaleur spécifique entre 77 °K et 300 °K

nécessaire à chauffer l'échantillon. De ce fait, la température de ce dernier est couplée thermiquement aux variations de l'écran, (le calorimètre en l'occurrence). Pour annuler l'effet de ces pertes, il est nécessaire que l'écran suive fidèlement les variations en escalier de la température de l'échantillon. L'utilisation du calorimètre comme écran devient impossible, en effet sa mauvaise diffusivité à ces températures et sa masse de cuivre importante font qu'il possède une constante de temps, pour sa mise en température, très longue devant les variations thermiques de l'échantillon. Il en résulte soit des changements de pente avant et après échauffement, soit des paliers de température reflétant des pertes non linéaires. Les erreurs de dépouillement sont considérablement augmentées et à la limite on ne distingue plus l'effet des pertes de celui de l'échauffement.

#### B/ UTILISATION D'UNE ENCEINTE ISOLEE

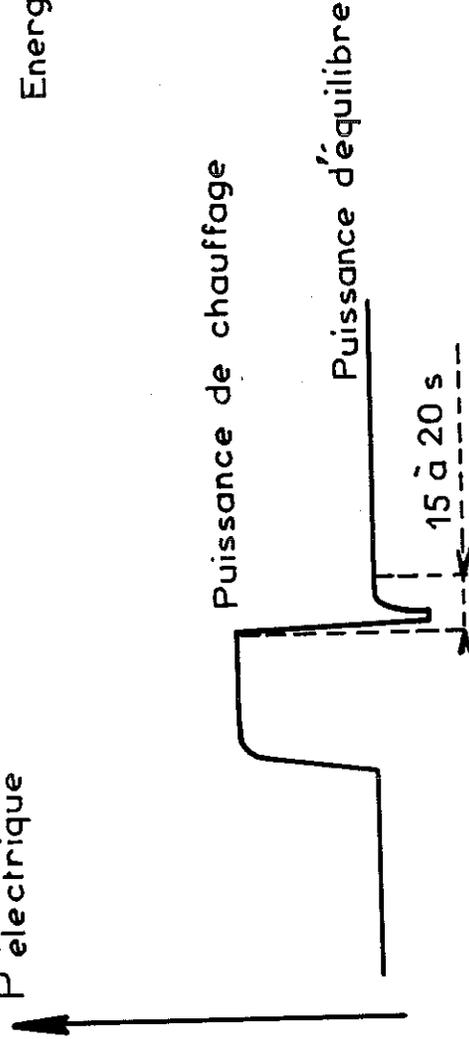
Pour remédier à ces inconvénients nous utiliserons une petite enceinte isolée de la masse du cryostat à l'intérieur de laquelle l'échantillon est suspendu - voir figure (10). L'isolement thermique de l'écran est réalisé par des fils nylon ; celui de l'échantillon et du groupe de mesure est assuré vis à vis de l'écran par des fils nylon, vis à vis de l'extérieur par des masses thermiques sur le chapeau de l'enceinte pour les fils électriques. Le rayonnement extérieur sur l'échantillon est réduit au minimum grâce à de petites fenêtres de pompage pourvues de chicane. Dans ces conditions, l'échantillon ne voit que la température de l'écran, il suffit maintenant d'asservir celle-ci à la température de l'échantillon pour considérer à tout instant l'échantillon comme un système parfaitement isolé. Pour cela, le groupe de mesure (figure 11), (deux colliers de cuivre entre lesquels sont prises en sandwich

(Figure 13)



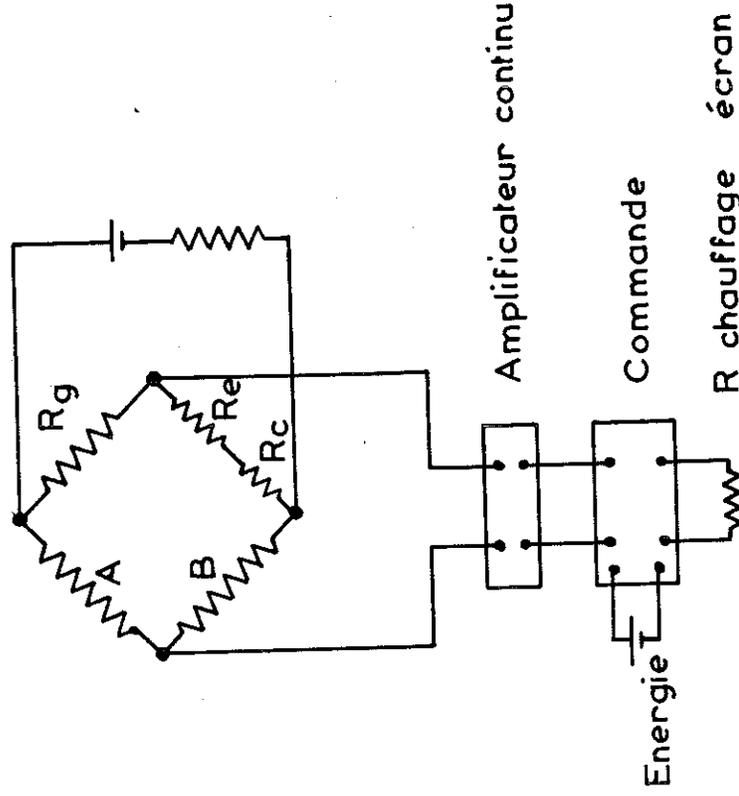
Variation de la température de l'échantillon en fonction du temps.

P électrique



Variation de la puissance électrique fournie à l'écran en fonction du temps.

(Figure 12)



A, B : Tête de pont

$R_g$  résistance de platine du groupe de mesure

$R_e$  resistance de platine de l'écran

$R_c$  resistance de compensation

Schéma de régulation de température

les jauges de contrainte pour le chauffage) comporte deux résistances de platine, la première constitue notre thermomètre secondaire, la deuxième sert de température de référence pour la régulation. Elle est insérée dans un pont de Wheastone en opposition avec une résistance identique soudée sur l'écran (figure 12). Ainsi, le déséquilibre créé par le chauffage de l'échantillon commande le chauffage de l'écran grâce à une résistance de 50  $\Omega$  bobinée sur celui-ci. Ce système permet de maintenir des écarts de température entre l'écran et l'échantillon, de l'ordre du dixième de °K, constants à quelques millièmes de degré. Certaines précautions pour assurer un fonctionnement optimum ont été prises.

- ainsi la f.e.m. de polarisation du pont de Wheastone et le courant de mesure ont été choisis de façon que la puissance dissipée dans les deux résistances de platine du groupe de mesure soit inférieure au millième de la puissance de chauffage.

- les fils de branchement des résistances de platine du pont n'étant pas rigoureusement égaux, une résistance auxiliaire permet d'équilibrer le pont de Wheastone. Elle servira en outre à compenser au cours de la manipulation les variations de résistance des fils.

- nous avons vérifié que les résistances de platine utilisées avaient les mêmes performances. Mesurées simultanément à l'azote liquide et à l'ambiante elles présentent de très faibles variations relatives :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{77^{\circ}\text{K}} = + 1,3 \cdot 10^{-3} \quad \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{300^{\circ}\text{K}} = + 3,5 \cdot 10^{-3}$$

### Mise en température de l'écran :

La masse de Cu de l'écran (30 g) permet d'obtenir des mises en température très rapides, une légère surchauffe du groupe de mesure impose une puissance de chauffage suffisante pour que l'équilibre de température entre les 2 systèmes soit immédiat. Nous avons représenté sur la figure (13) le déroulement d'un point de chaleur spécifique ainsi que la puissance électrique fournie simultanément à l'écran. A la fin du chauffage, l'écran atteint une température  $T_2$  supérieure à la température d'équilibre  $T_3$  de l'échantillon mais le déséquilibre créé par la surchauffe coupe instantanément le courant de chauffage dans l'écran, cet arrêt du chauffage auquel se superposent les pertes vues par l'écran fait qu'en 15 à 20 secondes l'écran est en équilibre avec l'échantillon. Comme l'équilibre thermique de ce dernier demande quelques minutes, on peut considérer qu'à tout instant, l'échantillon a des pertes nulles ou négligeables.

### C/ ETALONNAGE 77 - 300°K

1) Pour les températures inférieures à 300°K, il existe une relation résistance-température donnée par l'équation Callendar-Van Dusen

$$(1) R_T/R_0 = 1 + \alpha (T - \delta) \left(\frac{T}{100} - 1\right) \left(\frac{T}{100}\right) +$$

$R_0$  = résistance à 0°C  
 $\alpha, \delta$  constantes caractéristiques du thermomètre

Les deux constantes sont calculées à partir des points d'étalonnage à la température de la glace et de l'oxygène liquide

- Cette relation n'est valable qu'au dessus de 90°K, en effet, à cette température la courbe (R, T) présente un

point d'inflexion, entre  $77^\circ$  et  $90^\circ\text{K}$ , et le calcul de T donne une erreur systématique.

- Une loi  $R = f(T)$  n'est pas d'un usage commode pour le calcul de T, la machine devant procéder par approximations successives.

- Ces inconvénients nous ont fait abandonner la loi  
(1)

2) Dans la gamme  $77^\circ - 300^\circ\text{K}$ , nous disposons de 2 points fixes glace, oxygène, ce qui nous a permis d'utiliser une loi de la forme  $R_x - R_A$  identique à celle étudiée dans la gamme  $20^\circ - 90^\circ\text{K}$ .

## VII/ CHALEUR SPECIFIQUE SOUS CHAMP MAGNETIQUE

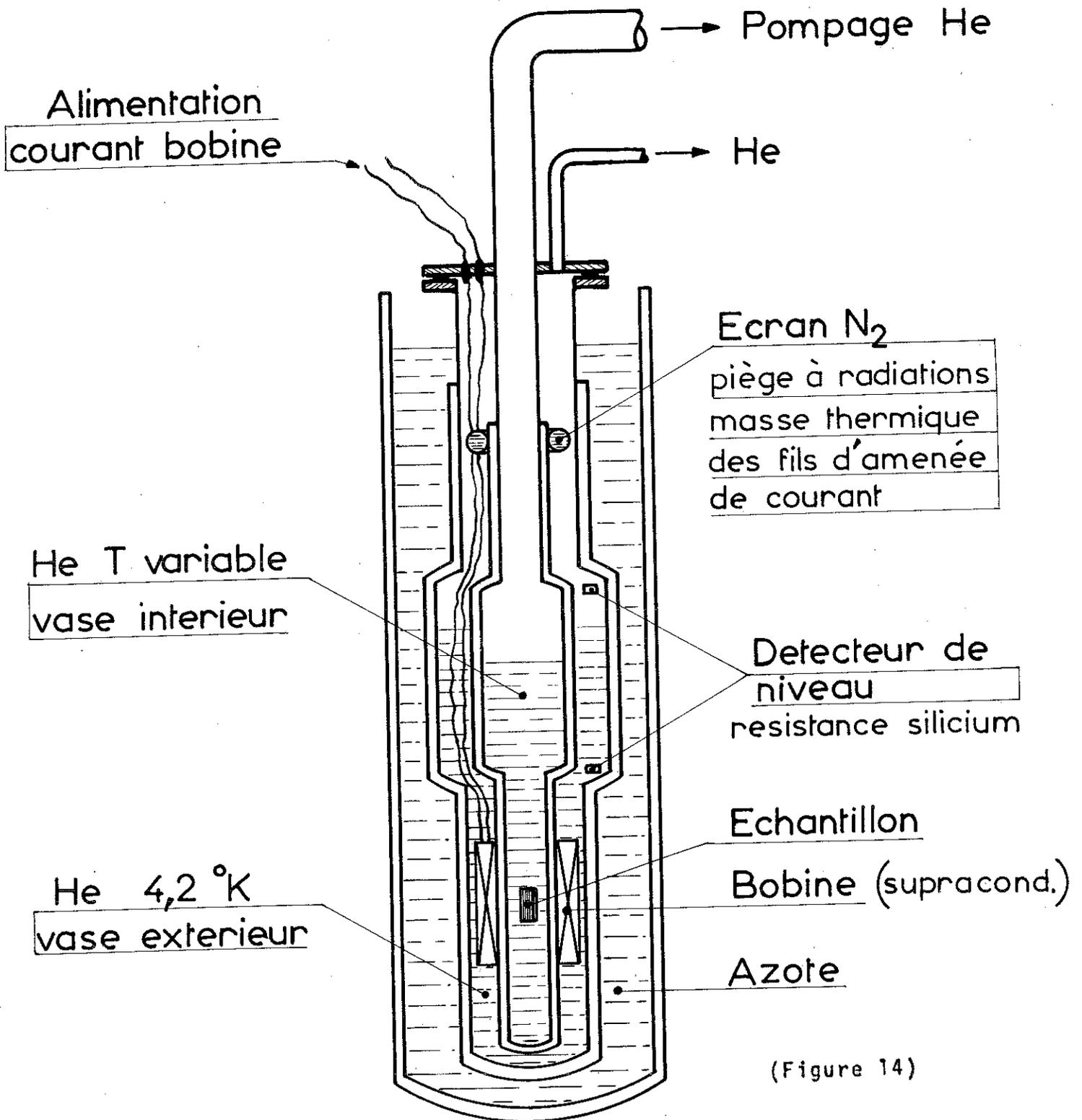
### A/ UTILISATION D'UN VASE A DOUBLE BAIN D'HELIUM

- Pour obtenir le champ magnétique, nous disposons d'une bobine supraconductrice de diamètre intérieur 75 mm, diamètre extérieur 125 mm, pouvant donner après deux accommodations un champ de 46Koe avec 26,5 Amp.

Le diamètre extérieur de la bobine important impose un cryostat à large col dont les performances seraient mauvaises à plusieurs égards :

a) - Le pompage sur l'hélium pour atteindre  $1,2^\circ\text{K}$  diminue sensiblement l'autonomie du vase.

b) - L'emploi de l'hélium liquide comme fluide cryogénique limite la gamme de température pour les mesures au dessus de  $4^\circ\text{K}$ . En effet, les étalonnages de résistance imposent d'élever la température du calorimètre entier et vu les pertes on ne peut espérer dépasser  $30^\circ\text{K}$ .



(Figure 14)

Schéma du vase à double bain d'hélium  
avec bobine supraconductrice (45 kœ)

c) - Enfin le thermomètre à gaz étalonné à l'hélium n'aurait pas une sensibilité suffisante.

- Aussi, nous avons utilisé un vase à deux enceintes (figure 14), une enceinte extérieure remplie d'hélium liquide pour le fonctionnement de la bobine supraconductrice, une enceinte intérieure pour la mise en température de l'échantillon, ce qui doit permettre de mesurer des chaleurs spécifiques sous champ jusqu'à 100°K. Le vase extérieur de diamètre assez grand est muni d'un piège à azote pour limiter le rayonnement, ce piège sert en outre de masse thermique à 77°K pour les fils de la bobine.

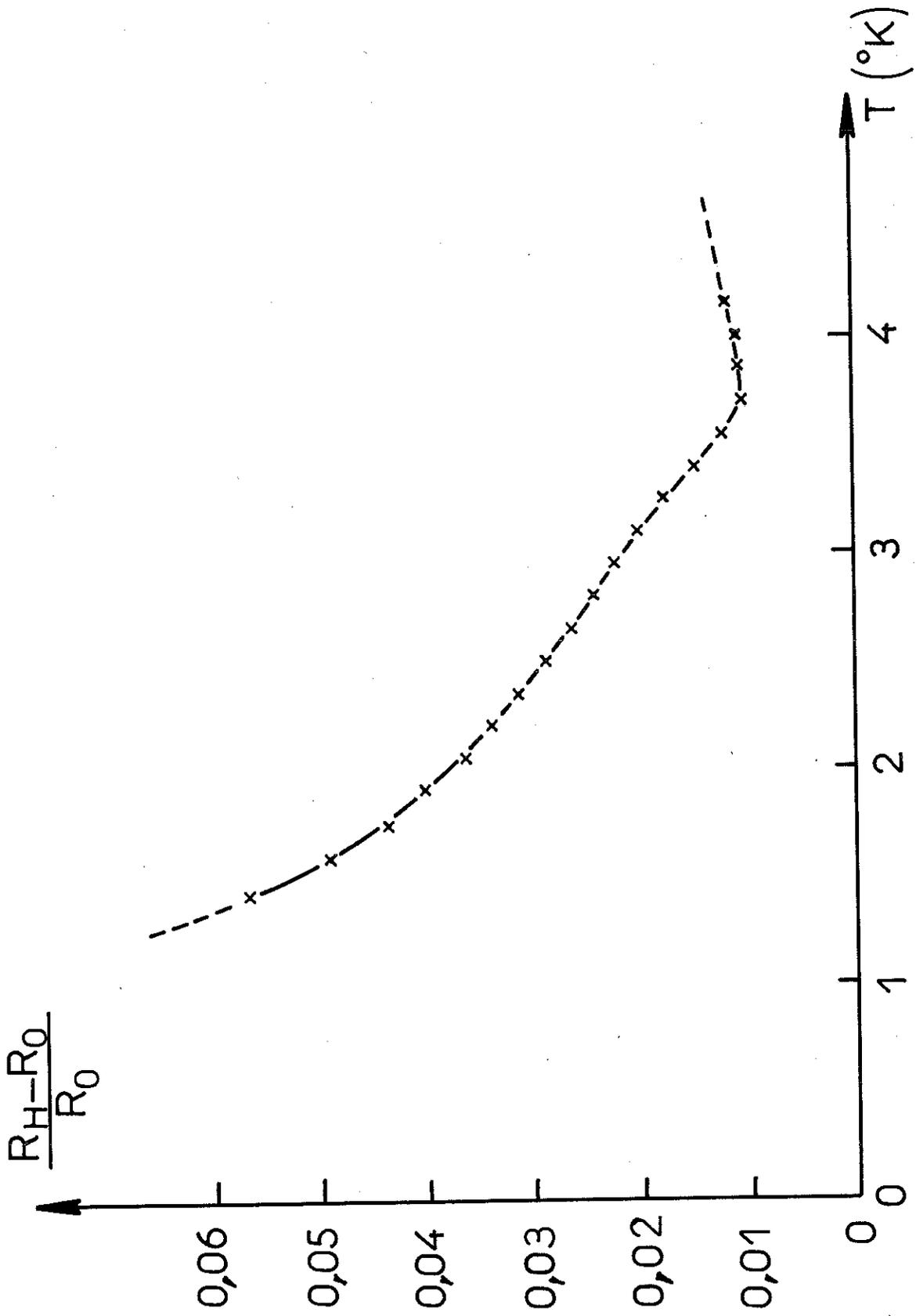
- Dans ces conditions, le vase intérieur voit ses performances améliorées par rapport au vase standard, alors que le vase extérieur avec un courant de 25 Ampères dans les fils d'amenée à une autonomie semblable à un vase standard. Les niveaux d'hélium sont repérés en haut et en bas de la boule par des résistances au silicium.

#### B/ ETALONNAGE DE LA RESISTANCE

Nous avons fait plusieurs étalonnages de la résistance de carbone sous champ magnétique :

a) Dans des champs très faibles, de l'ordre du Koe, nous n'enregistrons pas de variation sous l'effet du champ, aux erreurs expérimentales près. Il est vrai que la résistance de carbone cyclée de nombreuses fois dans l'hélium avait un comportement stable.

b) Un deuxième étalonnage avec un champ de 34 kO a été fait. De fortes variations de la résistance de carbone



Effet d'un champ magnétique ( $H=33,5 \text{ Koe}$ ) sur une résistance de carbone Allen Bradley ( $68\Omega, 0,5 \text{ W}$ ) (Figure 15)

sont enregistrées ainsi que de nombreux auteurs l'ont constaté. L'écart est positif dans toute la gamme de température, il y correspond une variation relative qui augmente inversement avec la température (figure 15). Ainsi à 1,2°K l'écart relatif  $\frac{R_H - R_0}{R_0}$  atteint 5,5 %. Nous n'avons pas étudié la reproductibilité de l'effet du champ sur la résistance. Si une dizaine de cyclages thermiques permet de stabiliser la résistance de carbone en champ nul, on ne connaît pas l'effet simultané de la température et du champ sur la reproductibilité, de plus la mise sous champ soit à 1,2°K, soit à 4,2°K, risque de modifier considérablement le comportement de la résistance.

C H A P I T R E                      II

ETUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE NON MAGNETIQUE :

LE NITRURE DE LANTHANE

I/ INTRODUCTION

- Dans la série des nitrures de terres rares, les nitrures de lanthane avec une couche 4f vide, le nitrure de lutetium avec 14 électrons 4f ne sont pas magnétiques. Nous nous sommes intéressés au premier de ces deux composés. L'ion  $\text{La}^{+3}$  n'étant pas paramagnétique, aucun ordre magnétique ne peut apparaître a priori; N La doit permettre d'étudier les propriétés résultant de la présence des électrons de valence  $5d^1$ ,  $6s^2$  du métal et des électrons  $2s^2$  et  $2p^3$  du métalloïde. La mesure de la chaleur spécifique électronique est intéressante car la densité d'états au niveau de Fermi lui est proportionnelle; elle doit fournir des renseignements sur la structure électronique de ces composés.

Une première étude avait été faite par VEYSSIE et coll ( 8), malheureusement la superposition à basse température d'une anomalie pouvant résulter à la fois de la présence d'impuretés magnétiques et de l'existence d'une transition supraconductrice rendait le dépouillement des résultats difficile. L'analyse de la courbe ne fournissait qu'une limite supérieure du coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma < 3,5 \text{ mj/mole } ^\circ\text{K}^2$ .

Notre travail a eu pour but de préciser la valeur de ce coefficient, nous avons mesuré la chaleur spécifique à basse température d'un nouvel échantillon. Des expériences ont été effectuées sous champ magnétique pour tenter de

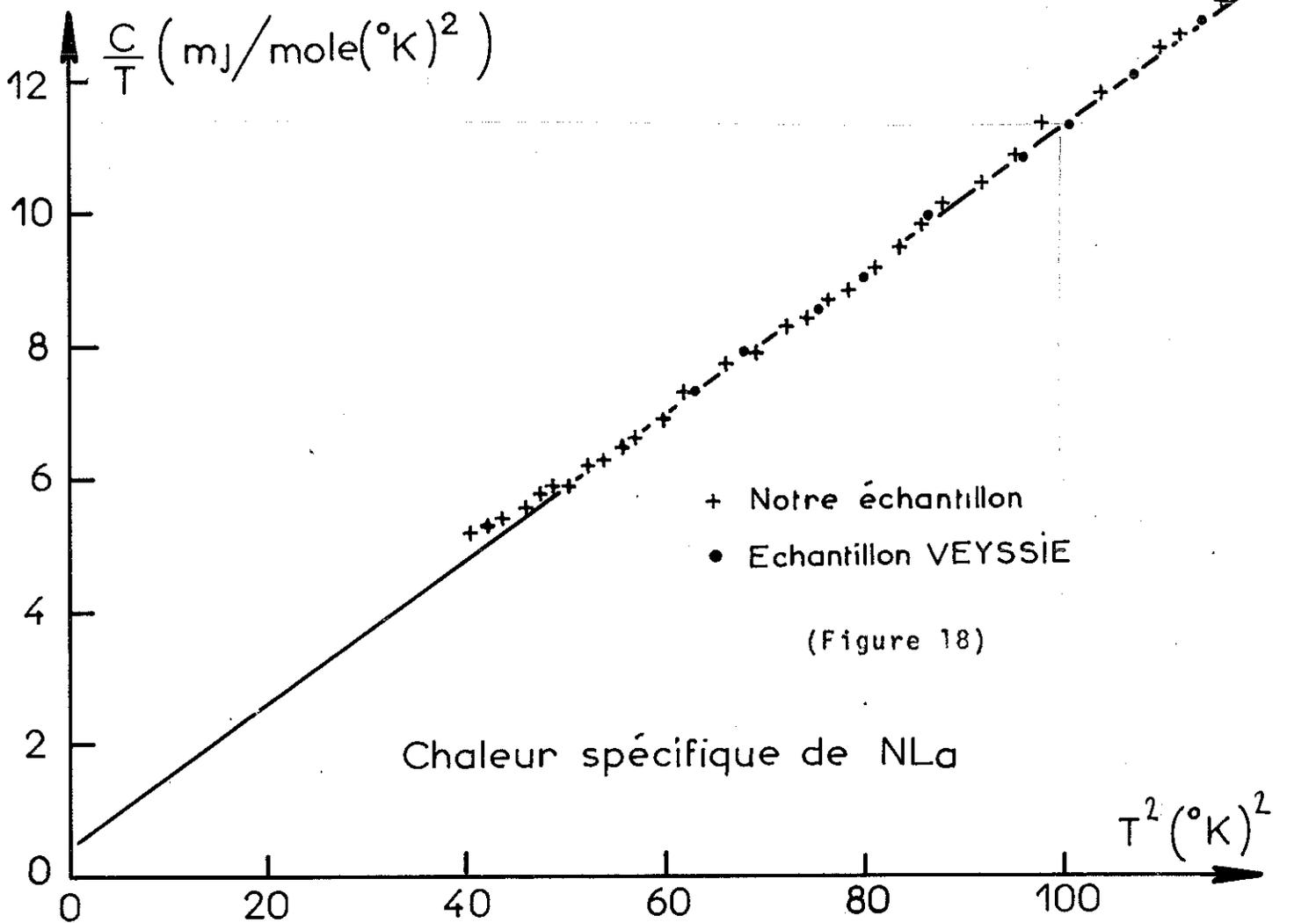
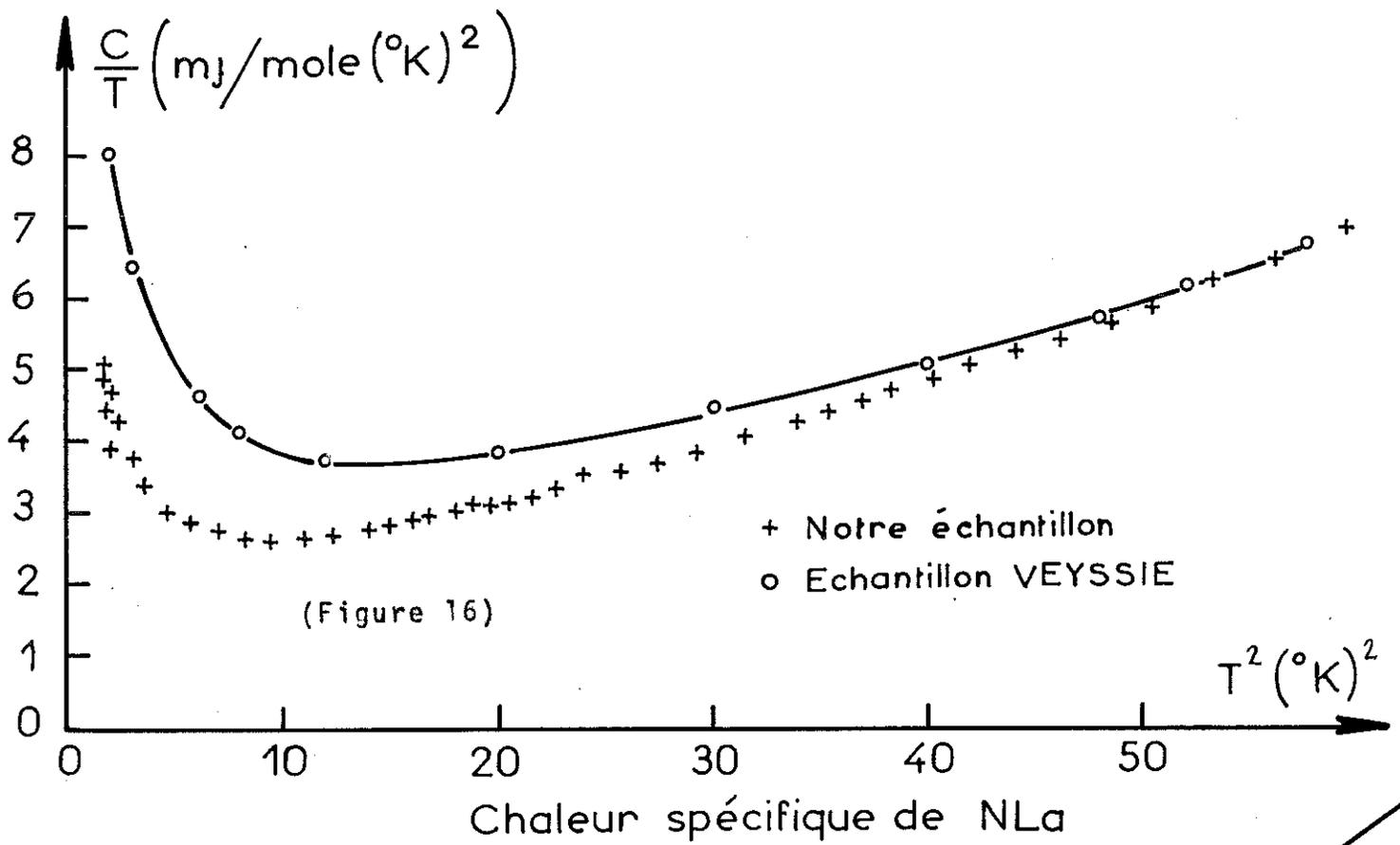
discerner l'importance relative des impuretés d'une part et de la transition supraconductrice d'autre part. Les mesures magnétiques dans l'état supraconducteur nous permettront de recalculer le coefficient  $\gamma$ , ce qui nous fournira une première vérification. Pour donner plus de poids à ces résultats, la mesure de la chaleur spécifique électronique du nitrure de lutétium s'imposait, malheureusement, la rareté de cet élément nous l'a fait abandonner. Notre choix s'est porté sur le nitrure d'yttrium. En effet, la structure électronique de ce métal ( $4d^1, 6s^2$ ) est très voisine de celle de la terre rare ( $5d^1, 6s^2$ ). D'autre part, on trouve expérimentalement pour les deux éléments La et Y des valeurs de  $\gamma$  très proches.

$$\gamma = 10,0 \text{ mj/mole } \cdot \text{K}^2 \text{ pour La } \quad (9)$$

$$\gamma = 10,5 \text{ mj/mole } \cdot \text{K}^2 \text{ pour Y } \quad (10)$$

Quant aux nitrures, de nombreux arguments sont en faveur d'un tel choix, nous les examinerons dans le chapitre consacré à la mesure de la chaleur spécifique de NY à basse température.

- Ces deux nitrures présentent en outre un deuxième point d'intérêt commun, ils ne sont pas magnétiques. Leur chaleur spécifique n'est la somme que de deux contributions : les électrons et le réseau. Or, l'étude par la chaleur spécifique des nitrures de terres rares magnétiques n'est possible que si l'on connaît avec une bonne approximation la contribution du réseau de tels composés. Nous avons donc mesuré la chaleur spécifique de ces deux nitrures jusqu'à  $300^\circ\text{K}$ , la comparaison de deux termes de réseau nous permettra d'obtenir une méthode générale pour le calcul des contributions magnétiques de composés isomorphes.



## II - NITRURE DE LANTHANE - PROPRIETES ELECTRONIQUES

### 1) Etude expérimentale

#### a) Mesure de la chaleur spécifique électronique

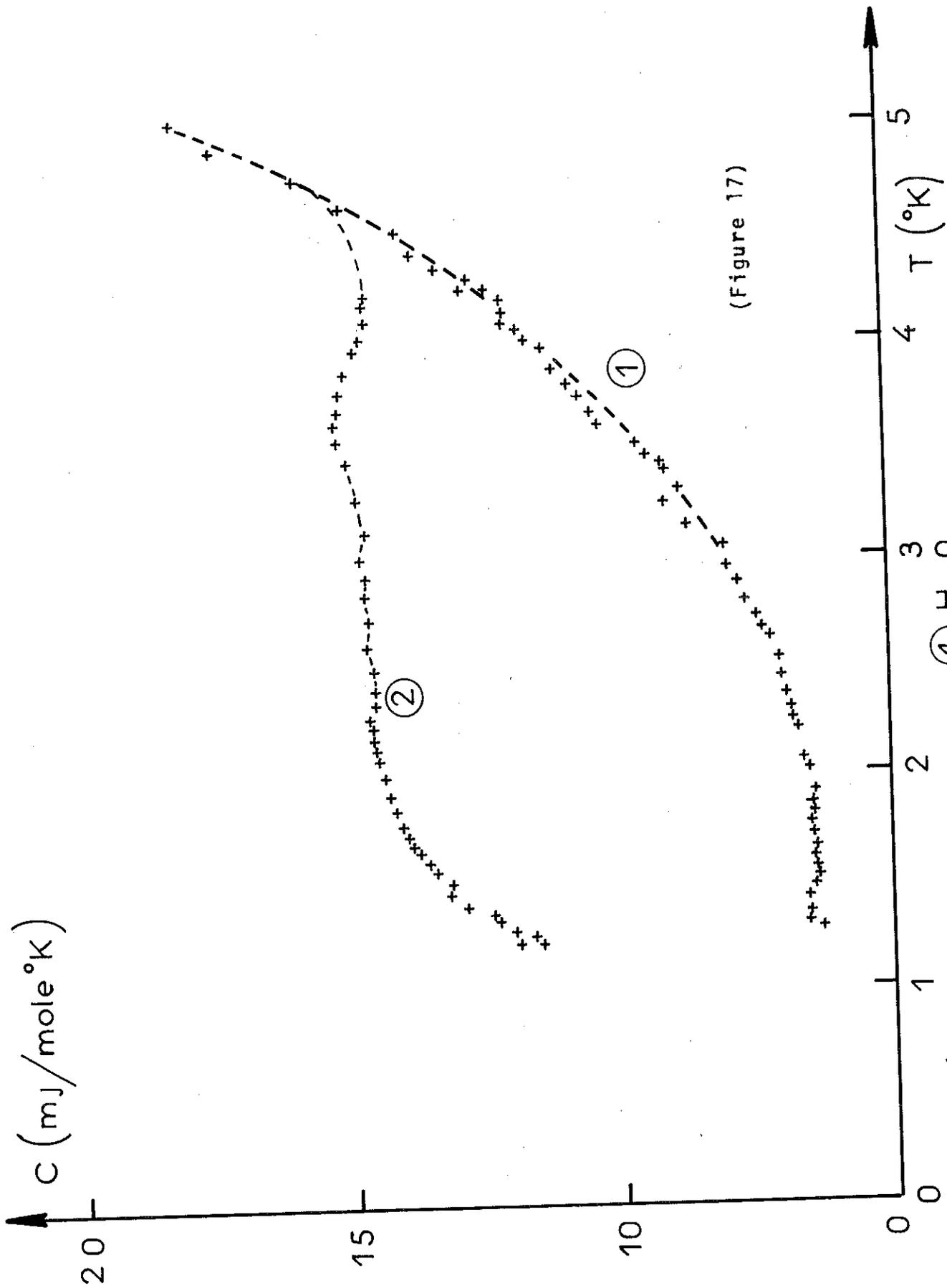
- A basse température la chaleur spécifique molaire d'un métal est la somme de deux contributions

-- la chaleur spécifique électronique  $\gamma T$  où  $\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) V$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $N(E_F)$  la densité d'états par unité de volume au niveau de Fermi compte tenu des deux orientations de spin et  $V$  le volume molaire.

-- la contribution du réseau  $\beta T^3 = n \frac{12\pi^4 R}{5\theta^3}$ .

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $\theta$  la température de Debye et  $n$  le nombre d'atomes par molécule.  $\beta T^3$  est le premier terme d'un développement limité, il est valable pour  $T \ll \frac{\theta}{10}$ . Si l'on représente  $\frac{C}{T} = f(T^2) = \gamma + \beta T^2$ , la droite obtenue de pente  $\beta$  coupe l'axe des  $\frac{C}{T}$  à l'ordonnée  $\gamma$ .

- Nous avons mesuré un nouvel échantillon fabriqué suivant la même méthode mais à partir d'un lingot de terre rare différent. Malheureusement la courbe obtenue (figure 16) présente une anomalie à basse température comparable à celle obtenue par VEYSSIE et coll (8), qui est tracée sur la même figure. Il faut vraisemblablement attribuer ces anomalies à la présence d'impuretés magnétiques, le lanthane métallique contient en effet une centaine de ppm d'impuretés de terres rares magnétiques, le broyage de la poudre avant frittage de l'échantillon peut apporter du fer. Le nitrure de lanthane étant supraconducteur à  $\approx 2^\circ K$ , il peut s'y superposer une anomalie due au début de la transition. L'application d'un champ magnétique faible (de l'ordre de  $H_{c2}$ ) doit rendre normal l'échantillon. Nous avons mesuré la chaleur spécifique sous champ magnétique (2 Koe) entre



(Figure 17)

①  $H=0$   
 ②  $H=33,5$  Koe

Chaleur spécifique de NLa

1° et 4°K, aucune modification notable n'est apparue, ceci est dû au fait qu'une fraction très faible de l'échantillon est supraconducteur à 1,2°K. Une deuxième mesure a été faite avec un champ magnétique de 34 Koe, nous enregistrons une augmentation de la chaleur spécifique (figure 17), très sensible à basse température. En extrapolant la courbe au dessus de 4,2°K on peut estimer que l'effet s'annule vers 5,0°K. GEBALLE et MATHIAS (11) ont noté sur Nb N<sub>0,91</sub> composé supraconducteur, un comportement semblable (+ 50 % avec 20 Koe). Ils l'attribuent à la présence d'un paramagnétisme anormal observé sur les courbes de susceptibilité au dessus de la température de transition. Un tel paramagnétisme a été enregistré par WALLACE et SCHUMACHER (12) sur l'ensemble des terres rares et des nitrures de terres rares non magnétiques.

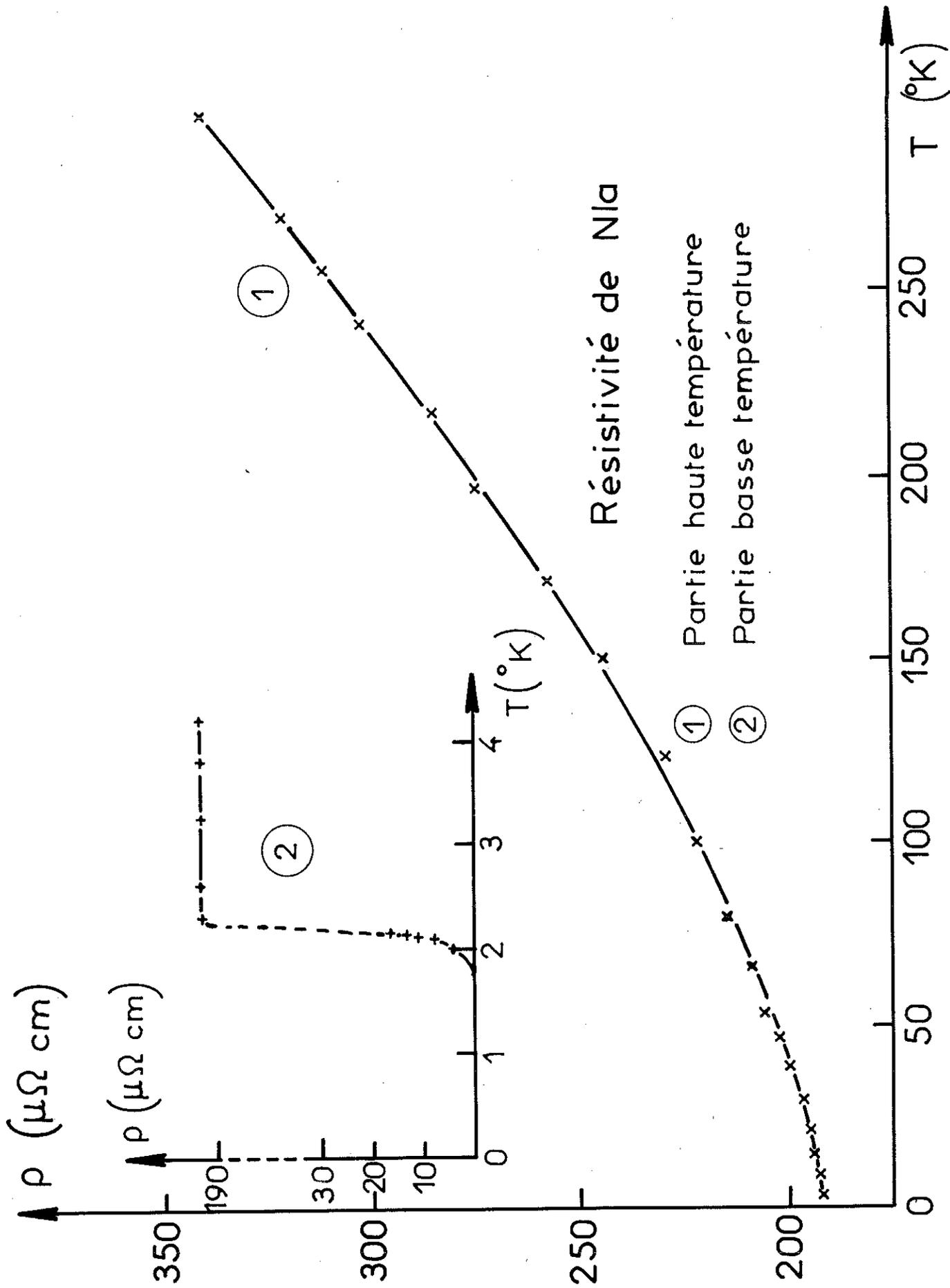
Un champ magnétique déplace l'anomalie, comme son effet n'est plus sensible vers 5°K, il est raisonnable de penser que les impuretés ne contribuent plus notablement à la chaleur spécifique. D'ailleurs les deux courbes se raccordant à partir de 7°K, nous avons une raison supplémentaire de confondre la chaleur spécifique expérimentale et théorique. Dans ces conditions, le tracé de  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  entre 7°K et 11°K nous donne (figure 18).

$$\gamma = 0,45 \pm 0,03 \text{ mj/mole } ^\circ\text{K}^2$$

$$\theta = 340^\circ\text{K}$$

#### b) Mesures de résistivité

Pour confirmer le caractère métallique de NLa (existence de  $\gamma$ ) et situer notre échantillon par rapport à des mesures faites à l'ambiante par DIDCHENKO et GORTSEMA (13), nous avons mesuré la résistivité d'un échantillon fabriqué dans les mêmes conditions que l'échantillon précédent. La transition supraconductrice attendue a lieu vers 2,2°K, nous étudierons l'état supraconducteur dans le chapitre suivant. La résistivité dans l'état normal présente une variation croissante avec la température, caractéristique d'un composé métallique (figure 19).



(Figure 19)

Les différentes contributions à la résistivité se séparent, on peut écrire :

$$\rho = \rho_i + \rho_p$$

$\rho_i$  : résistivité résiduelle  
 $\rho_p$  : résistivité due aux diffusions des électrons par les phonons

-  $\rho_i$  est obtenu par extrapolation de  $\rho$  au zéro absolu, nous trouvons  $\rho_i(\text{NLa}) = 195 \mu\Omega \text{ cm}$ , cette valeur est du même ordre de grandeur que celles mesurées pour d'autres nitrures  $\rho_i(\text{NNd}) = 84 \mu\Omega \text{ cm}$   $\rho_i(\text{NGd}) = 344 \mu\Omega \text{ cm}$  (14). Elle est due essentiellement aux impuretés présentes dans l'échantillon.

-  $\rho_p$  à l'ambiante est estimé à  $145 \mu\Omega \text{ cm}$ . DIDCHENKO trouve  $180 \mu\Omega \text{ cm}$  mais la résiduelle de son échantillon n'était pas connue. Ces écarts importants rendent l'exploitation des résultats difficile, les mesures sur les carbures et nitrures de métaux de transition présentent aussi de tels écarts. De nombreux facteurs tels que la stoechiométrie, le taux d'oxygène qui se trouve à l'état d'impureté et la densité des matériaux frittés doivent influencer sur le résultat. Comme les résistivités résiduelles sont importantes, il est difficile de donner une signification correcte à la résistivité totale. Aussi est-il préférable de comparer les valeurs du coefficient de résistivité  $\frac{d\rho}{dT}$  du métal, du monocarbure et du nitrure, le monocarbure ayant une configuration électronique intermédiaire.

	métal	métal $C_{0,5}$	nitrure
$\frac{d\rho}{dT} (10^{-2} \mu\Omega \text{ cm})$	$\approx 15$	$\approx 22$	$\approx 75$
référence	(15)	(16)	

L'examen du tableau ci-dessus montre que le nitrure se différencie nettement, il faut donc s'attendre à de profondes modifications de la bande du métal.

### c) Mesures magnétiques

- VEYSSIE et coll (17) ont mesuré un échantillon dont la température de transition se situe vers  $1,3^{\circ}\text{K}$  avec une largeur de transition importante, 30 % de l'échantillon était supraconducteur à  $0,8^{\circ}\text{K}$ . Or, le lanthane  $\alpha$  étant supraconducteur à  $4,9^{\circ}\text{K}$ , on pourrait craindre la présence de lanthane dissous qui, sous forme de filaments formerait un écran supraconducteur, l'effet d'impuretés de terres rares pouvant éventuellement abaisser  $T_c$  comme l'a noté MATHIAS (18).

- Pour éclaircir ce problème, nous avons étudié les propriétés magnétiques de notre échantillon à très basse température. Les mesures ont été faites en collaboration avec A. NEMOZ dans un cryostat à double bain d'hélium avec pompage secondaire, la température minimale atteinte est  $0,8^{\circ}\text{K}$ . Dans l'état normal les courbes d'aimantation en fonction du champ sont linéaires, leur pente croît quand la température baisse. Ce paramagnétisme très faible a été observé à plus haute température par WALLACE (12). Dans l'état supraconducteur, ce paramagnétisme se superpose au diamagnétisme de l'échantillon. La partie réversible de la courbe quand il ne subsiste que le paramagnétisme permet de calculer  $H_{c2}$ . Plusieurs cycles d'aimantation ont été tracés, la pente à l'origine de la courbe de première aimantation nous donne alors la fraction de l'échantillon qui est supraconducteur. A  $2,09^{\circ}\text{K}$  cette fraction est de 15 % pour atteindre 60 % à  $1,36^{\circ}\text{K}$  et 85 % à  $0,9^{\circ}\text{K}$ .

- Cette largeur de transition n'est pas surprenante, l'échantillon est sûrement formé de régions de stœchiométrie différente, ce qui entraîne une large distribution de températures critiques. GIORGI (19) a noté sur TaC un déplacement de  $1^{\circ}\text{K}$  pour  $T_c$  avec un défaut de stœchiométrie de 1 %. Ainsi se justifie l'écart ( $1,3^{\circ}\text{K} - 2,2^{\circ}\text{K}$ ) trouvé entre les deux échantillons mesurés, les courbes de chaleur spécifique à basse tempé-

rature (figure 16) montrent de même que l'échantillon n° 1 ( $T_c = 1,3^\circ K$ ) a une anomalie plus importante attribuable à un taux d'impuretés supérieur et à une stœchiométrie plus faible.

- L'analyse de l'azote par la méthode de KJELDAHL donne pour notre échantillon une stœchiométrie de 97,5 %, il faut y ajouter l'oxygène présent en solution solide (de telles solutions ont été obtenues par GAMBINO (20) avec Gd). De ce fait, la présence de La dissous peut difficilement expliquer la fraction de supraconducteur (85 % à  $0,9^\circ K$ ).

- Les données magnétiques permettent en outre de calculer  $\gamma$ , caractérisant la chaleur spécifique électronique. En supposant que les contributions du réseau dans les 2 états sont égales, on peut écrire deux équations reliant  $K$  (paramètre de GINZBURG-LANDAU) et  $\gamma$ .

$$2 K = \frac{(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T_c}}{(4 \times 1,43 \times \gamma)^{\frac{1}{2}}}$$

$$K = K_0 + 7,5 \cdot 10^3 \gamma^{\frac{1}{2}} \rho_0$$

Nous prendrons comme valeur approchée

$$\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T_c} = \left(\frac{\Delta H_{c2}}{\Delta T}\right)_{T_c} = 1480 \text{ Oe}/^\circ K$$

$\gamma$  : ergs/cm<sup>3</sup> deg<sup>2</sup>

$\rho_0$  : résistivité résiduelle dans l'état normal.  $\rho_0 = 192,5 \mu\Omega \text{cm}$

$K_0$  négligeable

On trouve :

$K = 25$  cette valeur est caractéristique d'un supraconducteur de deuxième espèce

$\gamma = 150 \text{ ergs/cm}^3$  ou  $0,35 \text{ mj/mole}^\circ K^2$  valeur en bon accord avec la mesure de chaleur spécifique

L'ensemble des mesures magnétiques confirme la supraconductivité de NLa, la largeur de transition est due aux défauts de stœchiométrie qui peuvent à la limite masquer le phénomène, d'autre part, le coefficient  $\gamma$  calculé est en accord avec la mesure de chaleur spécifique. Les valeurs de  $T_c$  et de la densité d'états au niveau de Fermi vérifient qualitativement la théorie de BCS qui donne pour la température critique une expression de la forme  $T_c = \alpha T_D \exp\left(-\frac{1}{n(E_F) V}\right)$ . On voit qu'une faible densité d'états est compatible avec une température critique basse. Les études sur les carbures et nitrures de métaux de transition montrent que les composés qui ont une température critique élevée sont ceux pour lesquels les densités d'états au niveau de Fermi sont fortes. (voir tableau)

composé	LaN	TiN	NbC	TaC
$T_c$	2,2	5,6	7,5	9,7
$\gamma$	0,45	2,50	2,7	3,2

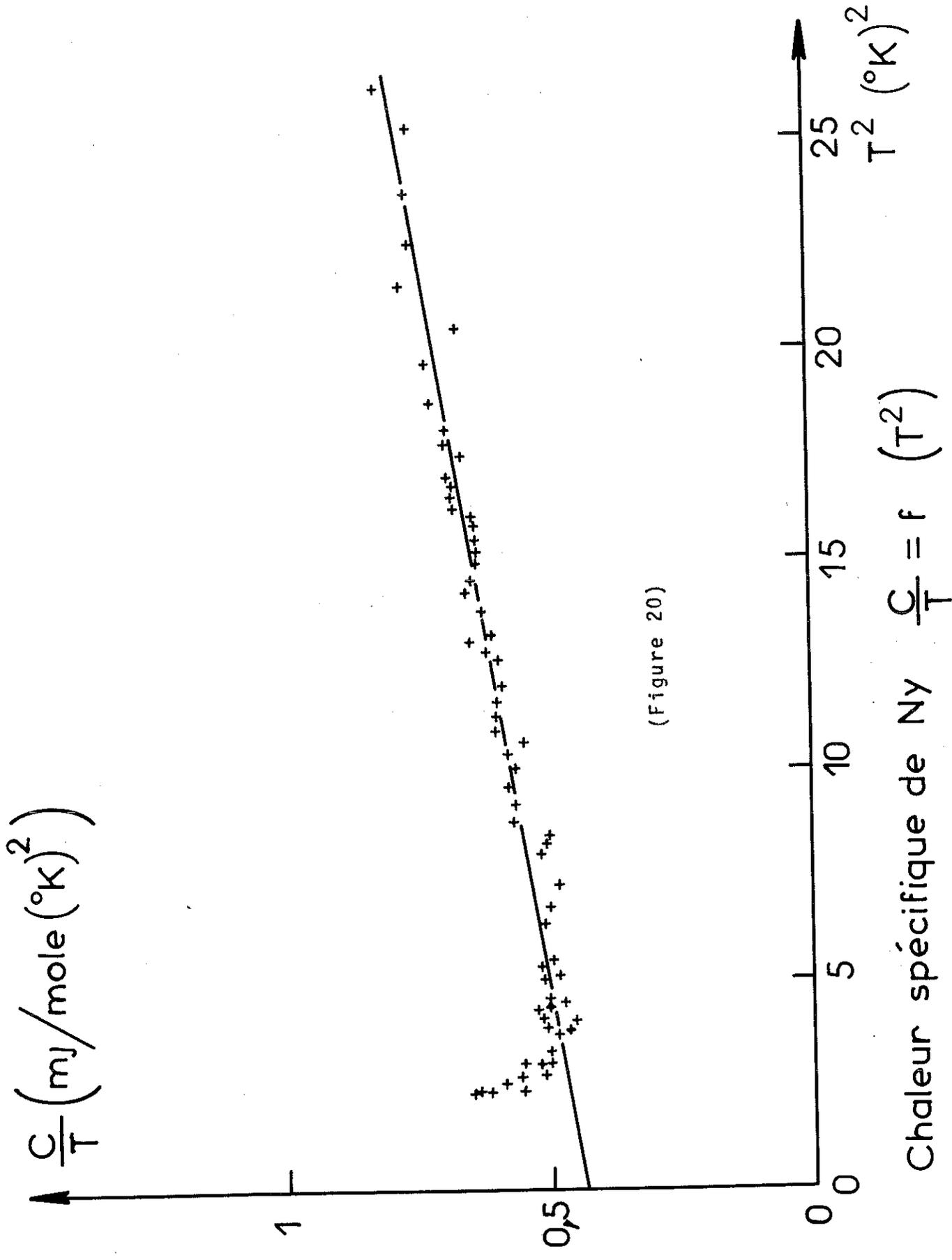
#### d) chaleur spécifique du nitrure d'yttrium

- Les métaux de lanthane et d'yttrium ont le même  $\gamma$ , leur configuration électronique étant très voisine. L'examen des propriétés des nitrures de ces éléments ont de nombreux points communs qui les rapprochent. Ce sont des composés cubique face centrée, type NaCl, la constante cristallographique de YN est voisine de celle d'un nitrure du milieu de la série des terres rares. Quant aux propriétés thermodynamiques des deux composés, elles sont très proches (voir tableau)

	$a_0(\text{Å})$	$M(\text{g})$	densité	$\Delta F$ (K cal/mole)	$\Delta H$ (K cal/mole)
LaN	5,294	152,9	6,84	- 64,7	- 72,0
YN	4,878	102,9	5,89	- 64,0	- 71,5

$\Delta H$  : chaleur de formation à 25°C

$\Delta F$  : énergie libre de formation



(Figure 20)

Chaleur spécifique de  $\text{Ny} \quad \frac{C}{T} = f(T^2)$

Si l'on ne connaît pas la température de fusion de NLa, on peut rapprocher celles de  $\text{LaC}_2$  ( $2360^\circ\text{C}$ ) et de  $\text{YN}$  ( $2670^\circ\text{C}$ ), le passage du carbure au nitrure entraîne en général une augmentation de  $T_F$  (21). L'ensemble de ces propriétés liées à la structure électronique laisse à penser que les coefficients  $\gamma$  des nitrures de lanthane et d'yttrium sont identiques.

Il était intéressant dans ces conditions de mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon de NY à basse température.

- L'échantillon dont nous disposons a été préparé suivant la méthode utilisée pour les nitrures. Nous n'avons pas une analyse complète de l'échantillon, néanmoins on a pu mesurer la teneur en oxygène qui est de 10 000 ppm. L'effet de l'oxygène doit être négligeable aussi bien sur la contribution électronique que sur celle du réseau. L'oxygène en solution solide se substitue à un azote, ce qui ne perturbe que légèrement la structure existante puisque les configurations électroniques et les paramètres cristallins sont très voisins.

- Nous avons donc mesuré la chaleur spécifique d'un échantillon de NY à basse température. Dans un diagramme  $\frac{C}{T} = f(T^2)$  (figure 20), la courbe tracée présente une partie linéaire pour  $T$  compris entre  $1,7^\circ\text{K}$  et  $10^\circ\text{K}$ , une anomalie de faible extension en dessous de  $1,7^\circ\text{K}$  peut être attribuée aux impuretés magnétiques dont l'effet est nettement moins important que sur le nitrure de lanthane pour lequel l'anomalie s'étendait jusqu'à  $6^\circ\text{K}$ . L'ordonnée à l'origine de la courbe nous donne le coefficient de chaleur spécifique électronique.

$$\gamma = 0,43 \pm 0,04 \text{ mj/mole } ^\circ\text{K}^2$$

Cette valeur est en excellent accord avec celle trouvée pour

N1a - L'extrapolation linéaire faite à partir de 7°K pour tenir compte de l'effet des impuretés à basse température était parfaitement justifiée dans le cas de N1a.

Le coefficient angulaire  $\beta$  de la droite  $\frac{C}{T} = \gamma T + \beta T^3$  permet de calculer la température de Debye de NY. Le calcul donne  $\theta_D = 660^\circ\text{K}$ .

Cette grandeur qui caractérise le réseau sera exploitée dans le chapitre "chaleur spécifique de réseau".

### e) Susceptibilité magnétique

- le paramagnétisme de Pauli est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi, l'étude des courbes de susceptibilité peut donc nous fournir une vérification supplémentaire. Nous disposons des résultats de Wallace et Schumacher aussi bien sur les nitrures de lanthane et d'Yttrium que sur les métaux.

Ceux-ci présentent un paramagnétisme pratiquement constant jusqu'à 50°K, une légère anomalie en dessous de cette température est attribuée aux impuretés magnétiques. En effet il suffit de 0,001% de terres rares (Gd, Dy etc..) pour expliquer cette remontée de la susceptibilité. La contribution haute température peut être raisonnablement attribuée à **au** paramagnétisme de Pauli.

- Quant aux nitrures, l'anomalie est sensible à partir de 150°K, ce n'est pas surprenant car leur fabrication introduit des impuretés métalliques (fer provenant des broyeurs par exemple) susceptibles de perturber considérablement les mesures.

Nous avons donc dépouillé les résultats en déduisant un terme de Curie Weiss introduit par les impuretés. Compte tenu du diamagnétisme des couches internes de l'ion  $N^{-3}$ , on peut écrire

$$\chi_{\text{mesuré}} = \chi_{\text{Curie Weiss}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{Pauli}}$$

Le paramagnétisme de Pauli ainsi calculé nous permettra d'obtenir la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi.

$$\chi_p = 2,5 \mu_B^2 n(E)$$

Le coefficient 2,5 a été introduit pour tenir compte de la correction d'échange (cette valeur correspond à la valeur moyenne dans le cas des métaux de transition). Les résultats (voir tableau) sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de chaleur spécifique  $n(E) = 0,20$  états/ev.atome

	$\chi_p$	$n(E)$
N1a	23	0,28
Ny	21	0,25

Il faut remarquer toutefois que le coefficient 2,5 ne rend pas compte exactement des mesures sur les métaux.

- Conclusion : L'ensemble des résultats expérimentaux montre que les nitrures de terres rares présentent une densité d'états au niveau de Fermi très faible. Nous allons examiner dans le chapitre suivant la structure électronique de ces composés, dans le cadre des différentes théories proposées.

## 2) Discussion - Structure Electronique des nitrures

### Introduction

Le nitrure de Lanthane, composé interstitiel cubique face centrée, présente en commun avec la plupart des carbures et nitrures de métaux de transition des propriétés physiques particulières qui se caractérisent par une température de fusion très élevée et une forte énergie libre de formation.

- D'autre part, ce composé présente une chaleur spécifique électronique comparable à celle de TiC dont la concentration électronique est identique (8 électrons de valence). Il semble donc naturel d'étudier le nitrure de lanthane au moyen des théories proposées pour ces composés.

- Deux théories peuvent être avancées

Dans l'une on insiste sur les liaisons covalentes métalloïde métal et le transfert d'électrons a lieu du métal au métalloïde (22). La structure de bandes n'a aucun rapport avec celle du métal, le niveau de Fermi se situant dans une bande à caractère p.

Dans l'autre, on met en valeur les liaisons métal-métal, les propriétés des carbures et nitrures sont principalement attribuées au remplissage d'une bande à caractère d, rappelant la bande d d'un métal de transition. Tout se passe alors comme si le métalloïde cédait des électrons à la bande d du métal.

Les propriétés électroniques des carbures de terres rares (16), composés intermédiaires entre les nitrures et la terre rare s'interprètent correctement avec le 2e modèle. D'autre part, la structure de bande du gadolinium métallique est connue. Il est donc intéressant de vérifier si le 2e modèle est compatible avec les résultats connus sur la terre rare, le carbure et le nitrure.

Modèle avec bande d

- La structure de bandes obtenue par Dimmock et Freeman (23) s'écarte notablement d'une bande parabolique d'électrons libres et rappelle fortement celle d'un métal de transition. En effet, les bandes issues des états 5d et 6s de l'atome libre se chevauchent pour donner au voisinage du niveau de Fermi une bande de caractère S-d, très étroite qui présente un minimum accentué de densité d'états au dessus du niveau de Fermi du métal.

D'autre part, la bande 4 F est très étroite

( $\approx 0,05$  eV), séparée nettement en énergie de la bande 5d et 6s. La faible largeur de cette bande nous indique que les électrons 4f sont fortement localisés, comme l'ont montré les mesures magnétiques sur la terre rare et le nitrure.

- on peut noter que, lorsqu'on passe du lanthane au Hf c'est à dire que l'on ajoute un électron d dans la bande de conduction, la chaleur spécifique électronique passe de 10 mj/mole  $^{\circ}\text{K}^2$  pour La à 2,40 mj/mole  $^{\circ}\text{K}^2$  pour Hf.

Dans un modèle de bandes rigides, ceci peut s'interpréter comme un remplissage de la bande s-d de la terre rare, le niveau de Fermi qui, dans la terre rare se situait près du maximum de densité d'états, est déplacé vers la droite, la chaleur spécifique électronique est abaissée.

- des mesures magnétiques faites sur des carbures  $\text{R C}_{0,5}$  (16) s'interprètent en supposant que les modifications apportées par rapport à la terre rare de la température de Curie et du vecteur d'onde  $k_F$  sont dues à l'apport par chaque atome de carbone d'un électron dans la bande de conduction du métal.

La valeur de la chaleur spécifique électronique de ces composés est de l'ordre de 5 à 6 mj/mole  $^{\circ}\text{K}^2$ . Dans l'optique d'un remplissage de la bande d du métal, cette valeur justifie qualitativement la deuxième théorie.

- dans les nitrures, si l'atome d'azote cède plus d'un électron à la bande de conduction du métal, le niveau de Fermi se placera à droite du niveau de Fermi de l'Hafnium. La densité d'états dans la bande d est abaissée, c'est ce que vérifie qualitativement la chaleur spécifique électronique de HfN ( $\gamma = 0,45$  mj/mole  $^{\circ}\text{K}^2$ ).

- mais, si le modèle de bandes rigides permet, à partir de la bande  $S_d$  du métal, de justifier les variations de chaleur spécifique électronique en fonction du nombre total d'électrons de conduction, il faut admettre des modifications de la bande, des grandeurs telles que la masse efficace ( $m^*$ ) ou le vecteur d'onde à la surface de Fermi ne rendent pas compte exactement des variations de la température de Curie paramagnétique et de la résistivité magnétique.

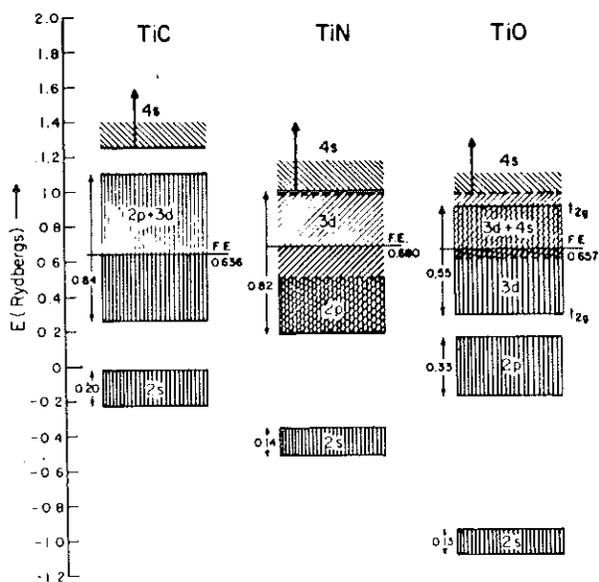
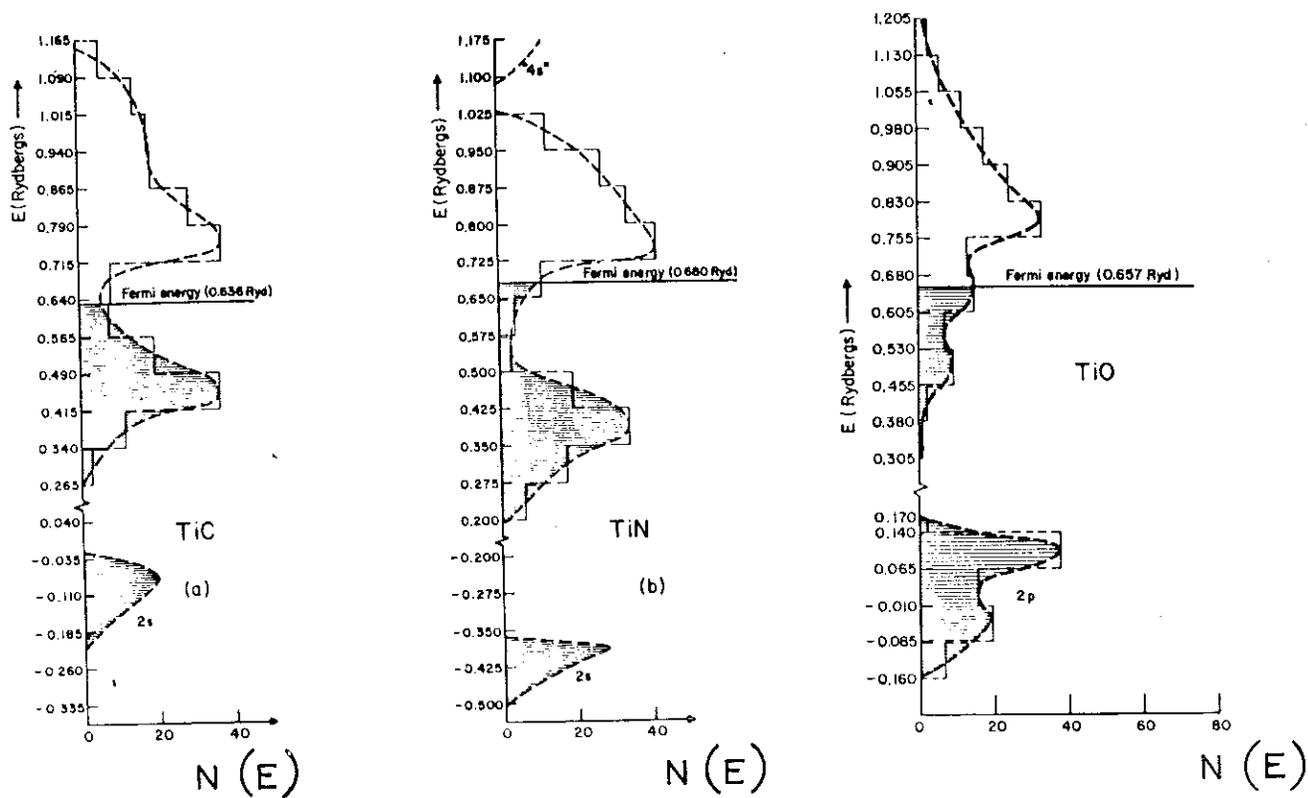
Les plus récentes théories sur la structure électronique des carbures que nous allons examiner dans le chapitre suivant, mettent bien en évidence la modification progressive de la bande du métal lorsqu'on passe du métal à l'hydrure puis au carbure, au nitrure et à l'oxyde.

En tout état de cause, ces observations qualitatives montrent que l'idée d'un remplissage pur et simple d'une bande parabolique d'électrons presque libres est un peu trop simplifiée, il existe au voisinage du niveau de Fermi une bande étroite de forte densité d'états.

#### Modèle de Ern

une idée plus exacte de la situation des nitrures de terre rare peut être déduite des travaux de Ern (24). Celui-ci a calculé la structure de bandes de  $TiC$ ,  $TiN$  et  $TiO$  par la méthode APW. Les courbes de densité d'états sont portées sur la Figure (21). Ses résultats confirment que

- les états ( $2s$  du métalloïde) sont séparés et interviennent peu dans la liaison
- les états ( $4s$ ) du métal sont repoussés vers les plus hautes énergies au-dessus des bandes ( $3d$ ).
- Cependant la partie supérieure de la bande ( $3d$ ) se mélange à ces états quand la charge nucléaire du métalloïde augmente.



Densités d'états et structures des bandes électroniques dans TiC TiN et TiO (Figure 21)

- Pour le carbure (8 électrons de valence), la liaison est assurée par une vaste bande de 16 états dérivant surtout des états (2p) et (3d) ; un minimum sépare les six états d'énergie la plus basse (occupés) des 10 états d'énergie supérieure (inoccupés).

Il y a accroissement notable des états (3d) par rapport à l'atome libre, ce qui doit entraîner par rapport au métal, un accroissement de l'énergie de la liaison métal-métal.

- D'autre part le caractère (2p) au voisinage des sites "carbone" et (3d) au voisinage des sites "métal" fait que la liaison doit avoir un caractère covalent.

- Pour l'oxyde 6 états de très fort caractère 2p sont occupés, la liaison est ionique.

- Enfin pour le nitrure, les calculs de Ern montrent une structure intermédiaire entre celles de TiC et TiO, le minimum entre la bande de liaison et la bande d'antiliason est accentué.

Mais il semble que le caractère 2p des états occupés prédomine et que l'on ne puisse pas négliger le caractère ionique de ce composé.

### c) Application au nitrure de lanthane

- Les nitrures de terre rare avec 8 électrons de valence et une densité d'états au niveau de Fermi très faible peuvent être décrits par un modèle de bandes indentique.

Il faut noter que Ti C, avec aussi 8 électrons de valence, a une densité d'états très voisine ( $\gamma = 0,51 \text{ mj/mole } \cdot \text{ } ^\circ\text{K}^2$ ).

La structure de bandes de  $N1a$  peut donc se présenter de la façon suivante.

a) Très bas en énergie, se situe une bande composée essentiellement d'états ( $2s$ ) de l'azote et remplie avec 2 électrons.

b) au dessus une bande de liaison fortement hybridée d'états ( $5d$ ) du métal et ( $2p$ ) du métalloïde. Cette bande est occupée par six électrons, le niveau de Fermi se situant dans le minimum séparant les 2 bandes d'états liants et d'états antiliants. Pour expliquer les fortes énergies de liaison métal métal, il faut admettre que le nombre d'états ( $5d$ ) occupés est supérieur à 1.

Mais néanmoins, dans cette bande, le caractère des états occupés doit être essentiellement ( $2p$ ), le potentiel d'ionisation du métalloïde diminuant quand on passe du nitrure au carbure. Dans ces conditions, le nitrure de lanthane doit présenter un caractère ionique marqué.

c) au niveau de Fermi qui se place dans le minimum, comme le montrent nos mesures de chaleur spécifique, ne subsisterait alors que la queue de la bande de liaison, une bande de conduction possible construite à partir des états  $6s$   $6p$  du métal et  $3s$   $3p$  du métalloïde étant repoussée au dessus du niveau de Fermi.

Or les propriétés de transport des nitrures magnétiques (14) suggèrent une situation différente.

- Ainsi l'anomalie de résistivité de  $NNd$  et  $N6d$  pour  $T > T_c$  s'explique quantitativement par une diffusion critique des électrons par les spins. L'accord avec l'expérience donne un nombre d'électrons libres très faible (de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-2}$ ).

- D'autre part le fort pouvoir thermoélectrique négatif suggère qu'il y a superposition de deux bandes, une bande de caractère d

de densité relativement élevée par rapport à une bande de conduction large et très peu remplie.

Ces résultats suggèrent que les états 6s 6p du métal et 3s 3p de l'azote forment au niveau de Fermi une bande de conductibilité de masse normale, l'hybridation 5d 2p étant si forte que la bande d'antiliaison est repoussée très haut en énergie.

De cette façon, le minimum de densité d'états est élargi.

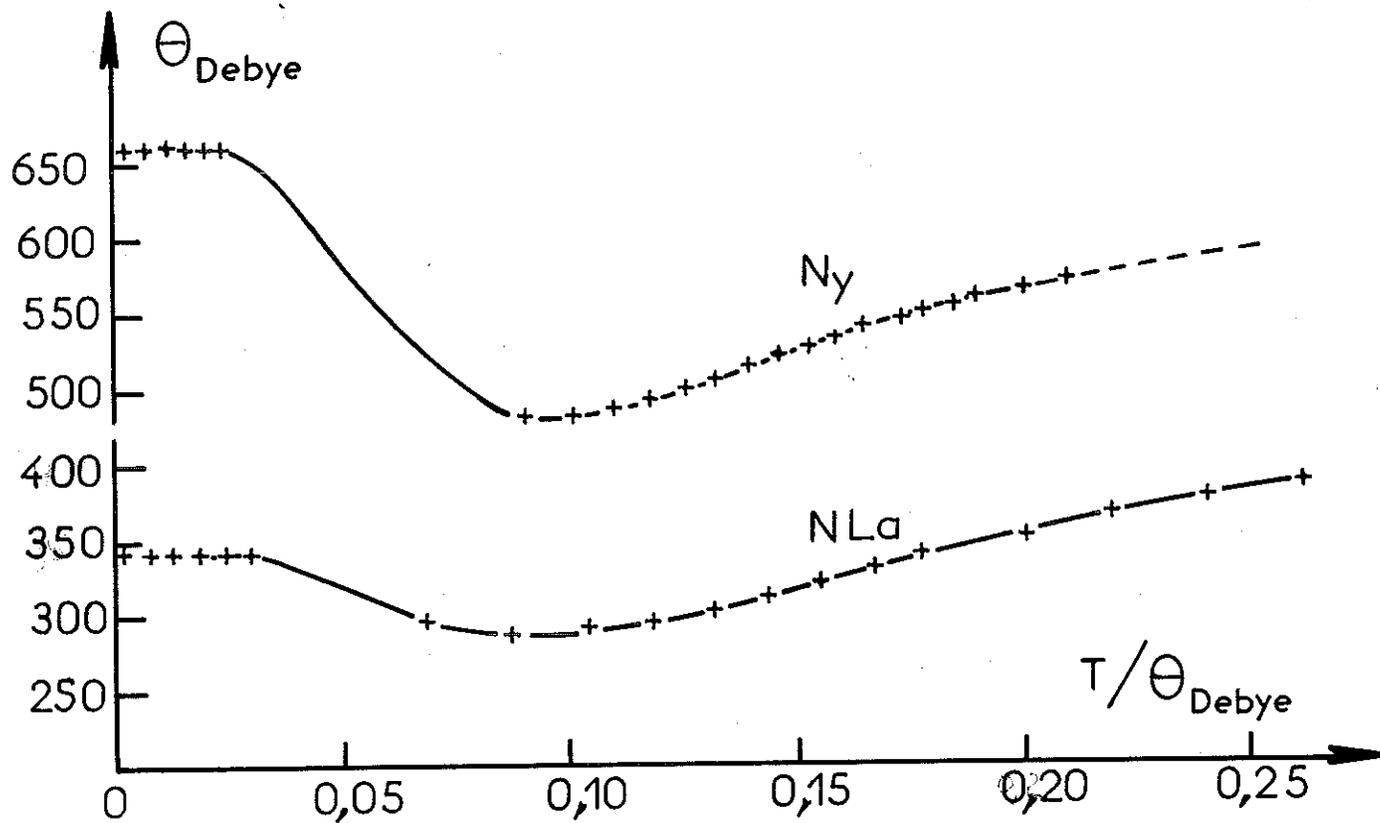
Conclusion : L'ensemble de notre étude expérimentale sur N1a montre que la densité d'états au niveau de Fermi est très faible. Cette propriété liée au nombre d'électrons de valence égal à 8 apparente ce composé aux monocarbures et mononitrides de métaux de transition et en particulier à TiC dont la structure électronique a été abondamment étudiée. L'application à N1a de ces résultats laisse à penser que le caractère de la liaison est partiellement ionique, c'est sans doute la raison de l'importance des interactions cristallines dans les nitrides de terres rares.

### III - NITRURE DE LANTHANE ET D'YTTRIUM - PROPRIETES DU RESEAU

- Les chaleurs spécifiques de ces deux nitrides ont été mesurées jusqu'à 300°K pour obtenir une méthode qui permette d'évaluer la chaleur spécifique du réseau de n'importe quel composé de la série. Ces deux nitrides sont appropriés, non magnétiques, leur chaleur spécifique est la somme de deux contributions, seulement.

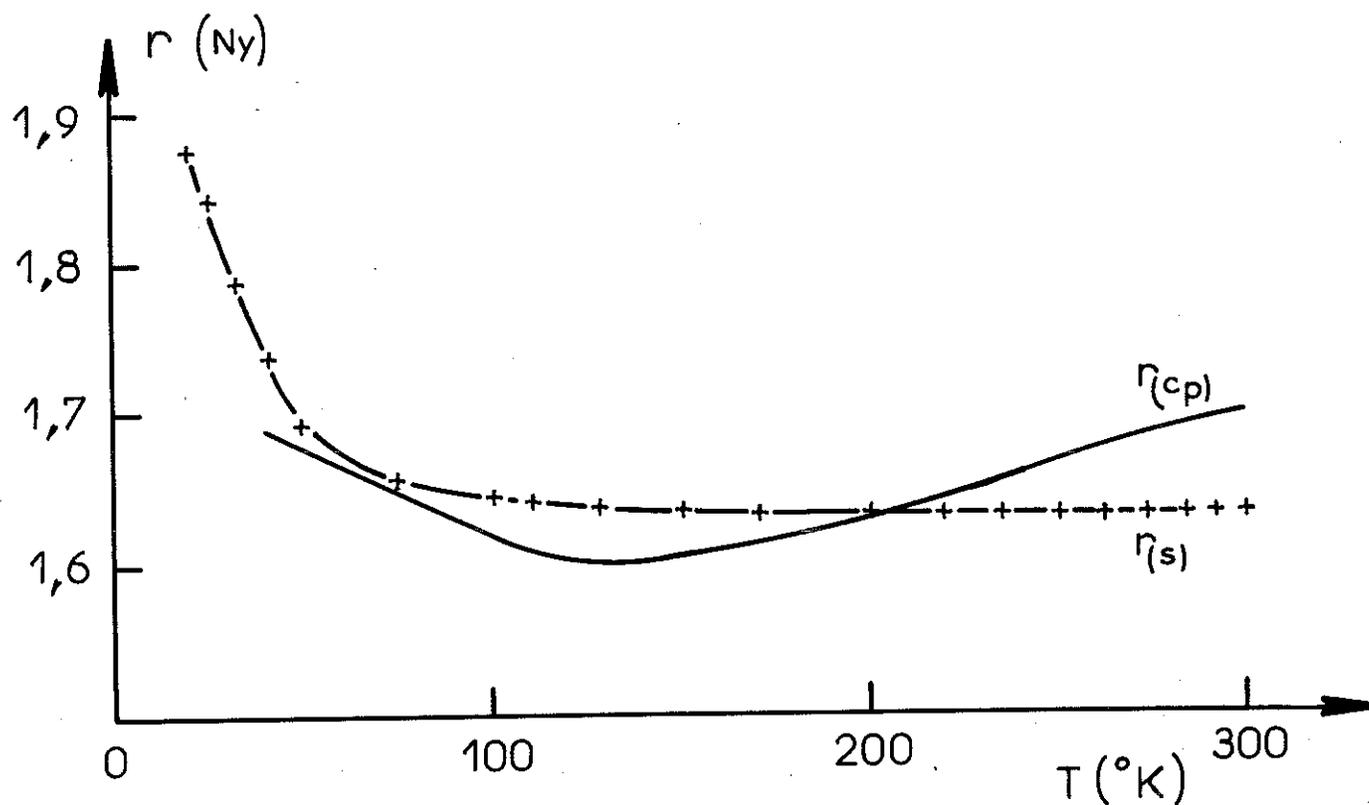
- le terme électronique  $C_{el} = \gamma T$  doit évoluer linéairement dans la gamme de température étudiée. Vu la faible valeur de  $\gamma$  ce terme pourra être négligé à haute température. ( $3 \cdot 10^{-3}$  à 300°K)

- la contribution du réseau se représente en général par la



Evolution de  $\Theta_{\text{Debye}}$  en fonction de  $T/\Theta_{\text{Debye}}$

(Figure 23)



Evolution de  $r_{(s)}$  et  $r_{(cp)}$  de Ny en fonction de  $T$

(Figure 25)

variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ). On calcule celle ci de façon qu'à la température T nous ayons l'égalité

$$C_{\text{réseau}}(T) = f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \text{ où } f_D \text{ est la fonction de Debye.}$$

Remarquons que notre mesure se fait à pression constante alors que l'expression ci-dessus est calculée à volume constant. Il a été vérifié dans le cas des nitrures (39) que  $C_p$  et  $C_v$  peuvent être identifiés.

- Le tracé dans un même diagramme des variations de  $\theta_D$  en fonction de  $\frac{T}{\theta_D}$  pour les deux composés amène quelques remarques :  
(voir figure 23)

1)  $\theta_D$  n'est pas constant, une loi  $f_D$  à une seule température de Debye n'est pas valable.

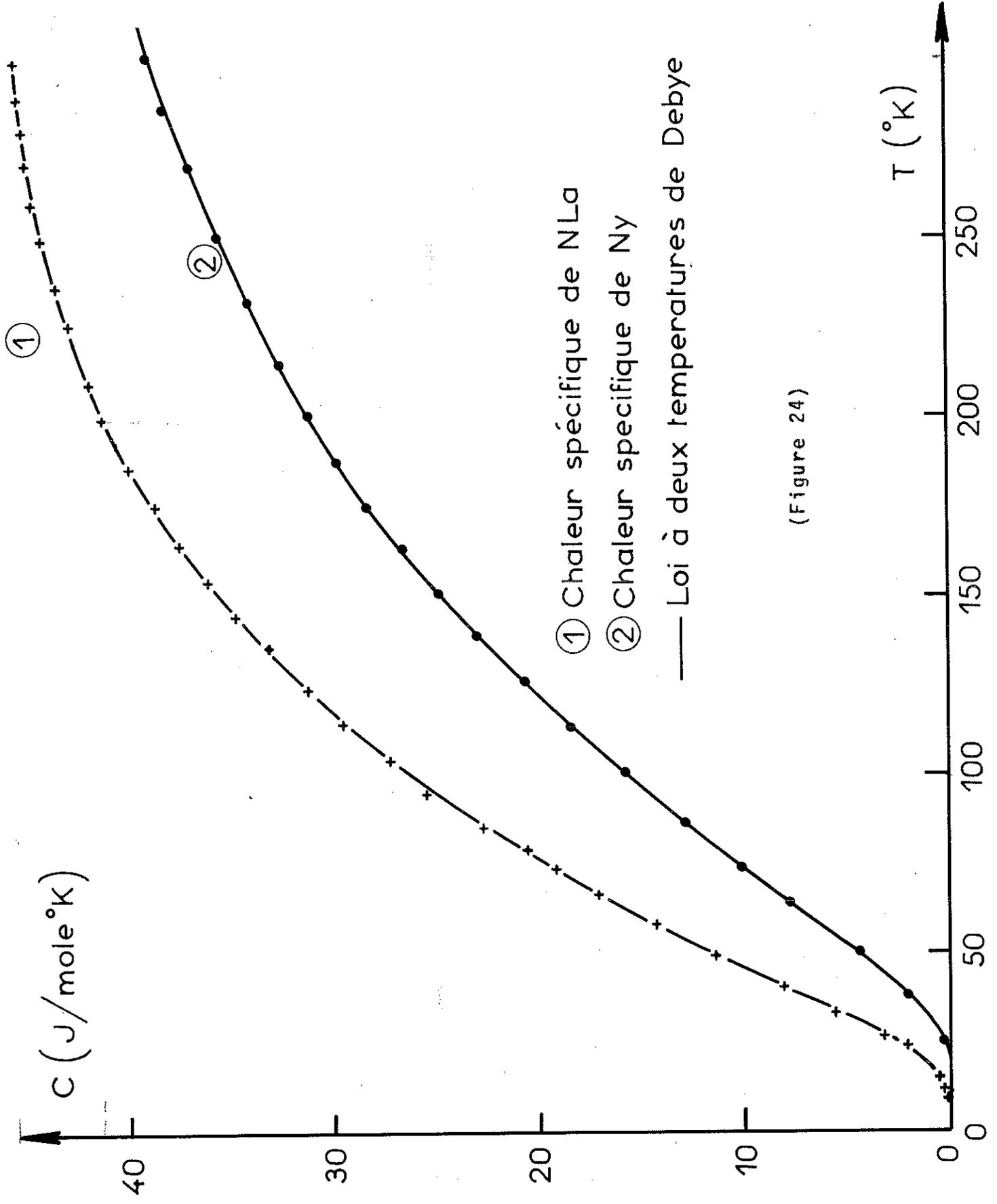
2) Pour des valeurs de  $\frac{T}{\theta_D} > 0,1$  les variations de  $\theta_D$  des deux composés se déduisent mutuellement par une affinité orthogonale.

Ainsi, s'il n'est pas possible d'approximer par une fonction de Debye la contribution du réseau, les lois d'approximation qui tiennent compte des variations de  $\theta_D$  soit avec la nature du composé, soit avec la température, pourront être appliquées.

Nous allons examiner ces lois.

#### (I) - Modèle à deux températures de Debye

- L'emploi de deux températures de Debye pour les composés binaires a donné d'excellents résultats pour la séparation des contributions magnétiques (25) dans le cas de  $Zn F_2$  et  $Ni F_2$ .



(Figure 24)

La chaleur spécifique d'un composé binaire  $R_n X_m$  peut être représentée par la relation

$$C_v = n \int_D \left( \frac{\theta_R}{T} \right) + m \int_D \frac{\theta_X}{T}$$

où  $\int_D \left( \frac{\theta}{T} \right)$  est la fonction de Debye et où  $\theta_R$  et  $\theta_X$  désignent les températures de Debye associées respectivement à R et X.

- Ces deux températures sont obtenues par des approximations successives, les valeurs de départ sont choisies de la manière suivante :

1)  $\theta_R$  et  $\theta_X$  obéissent en première approximation à la loi simple  $\frac{\theta_R}{\theta_X} = \left( \frac{M_X}{M_R} \right)^{1/2}$ , valable dans le cas où les

atomes du cristal ont le même déplacement quadratique moyen.

2) Les valeurs de ces deux températures encadrent celle calculée à partir d'une loi à un seul  $\theta_D$ , c'est à dire  $\theta_{NYa} = 340^\circ\text{K}$  et  $\theta_{NY} = 660^\circ\text{K}$ .

- La technique employée consiste à étudier la loi à haute température tandis que l'on examine les écarts à basse température.

Pour le nitrure de lanthane, la meilleure approche est obtenue avec  $\theta_N = 550^\circ\text{K}$ ,  $\theta_{La} = 240^\circ\text{K}$ , une divergence positive systématique apparaît vers  $15^\circ\text{K}$  et devient vite importante (25% à  $10^\circ\text{K}$ . A haute température l'écart ne dépasse pas 1%. (Fig. 24).

Il nous notons une divergence identique pour NY, mais elle apparaît vers  $25^\circ\text{K}$ , les deux températures sont respectivement  $\theta_N = 965^\circ\text{K}$  et  $\theta_Y = 385^\circ\text{K}$

Cette méthode conviendra essentiellement pour la séparation des termes magnétiques à haute température.

- Nous remarquerons que les températures de Debye de l'azote pour N1a et Ny sont dans un rapport 1,75, alors que celui des températures associées au lanthane et à l'yttrium est de 1,61. Si ces deux rapports étaient égaux, les chaleurs spécifiques obéiraient à une loi des états correspondants qui constitue la deuxième méthode d'approximation.

## (2) Loi des états correspondants (26)

- Des composés isomorphes obéissent à une loi des états correspondants quand l'entropie du réseau ( $S_{\text{réseau}}$ ) et la chaleur spécifique du réseau ( $C_{\text{réseau}}$ ) vérifient les expressions.

$$S_{\text{réseau}} = \varphi \left( \frac{T}{\theta} \right) \quad C_{\text{réseau}} = \frac{T}{\theta} \varphi' \left( \frac{T}{\theta} \right)$$

où  $\varphi$  est la même fonction pour l'ensemble des composés et  $\theta$  une température caractéristique différente pour chaque composé.

- Cette loi peut être vérifiée en comparant  $S_{\text{réseau}}$  (N1a) à  $S_{\text{réseau}}$  (NY). Le rapport d'affinité suivant l'axe des T

$$r_s = \frac{T_{\text{NY}}}{T_{\text{N1a}}} = \frac{\theta_{\text{NY}}}{\theta_{\text{N1a}}} \quad \text{doit être constant dans toute la gamme de température étudiée.}$$

La courbe de la fig. 25 qui donne  $r_s$  en fonction de la température, montre que le rapport reste constant à haute température, à 50°K la variation n'est que de 2%. On retrouve ici la divergence systématique vue dans la méthode précédente.

- on peut définir de même par comparaison des courbes de chaleur spécifique, un rapport  $r_c = \frac{T(NY)}{T(N1a)}$ . Les résultats montrent la divergence de  $r_c$  à basse température, mais les rapports  $r_c$  et  $r_s$  ne sont pas confondus à haute température comme le prévoit :

la définition,  $r_c$  passe par un minimum vers 125°K et croît lentement avec la température. Toutefois la valeur moyenne du rapport  $r_c$  est voisine du rapport  $r_s$ .

Ces déviations ne sont pas surprenantes, en effet les mesures de chaleur spécifique sont moins précises à haute température, d'autre part la diminution de  $\frac{dc}{dT}$  entraîne pour une erreur minime sur  $C$ , un écart important sur  $r_c$ .

- les divergences basse température des deux rapports sont liées essentiellement aux variations de la température de Debye.

L'examen de la figure <sup>(23)</sup> montre que pour  $\frac{T}{\theta} < 0,15$ ,  $\theta_{NLa}$  et  $\theta_{NY}$  ne se déduisent pas mutuellement par une affinité orthogonale.

$\theta_{NY}$  croît plus vite que  $\theta_{NLa}$  d'où une augmentation du rapport  $r$ . A très basse température, dans la zone de validité de la loi  $\beta T^3$ , ce rapport doit devenir de nouveau constant.

L'effet de masse ( $M_Y = 89$ ,  $M_{NLa} = 139$ ) joue un rôle important dans ce comportement, Gmelin (27) sur les composés  $BeO$ ,  $MgO$  et  $CaO$  a noté de même un minimum d'autant plus accentué que la masse est faible.

- Néanmoins, cette loi pourra être appliquée plus sûrement quand nous comparerons le nitrure de lanthane aux nitrures de terres rares magnétiques, dans ce cas les paramètres cristallins et les masses molaires varient très peu.

Conclusion : nous avons vérifié que les lois d'approximation utilisées sont valables pour des composés isomorphes, la séparation des contributions magnétiques à la chaleur spécifique pourra être faite sûrement avec l'une de ces méthodes.

C H A P I T R E      I I I

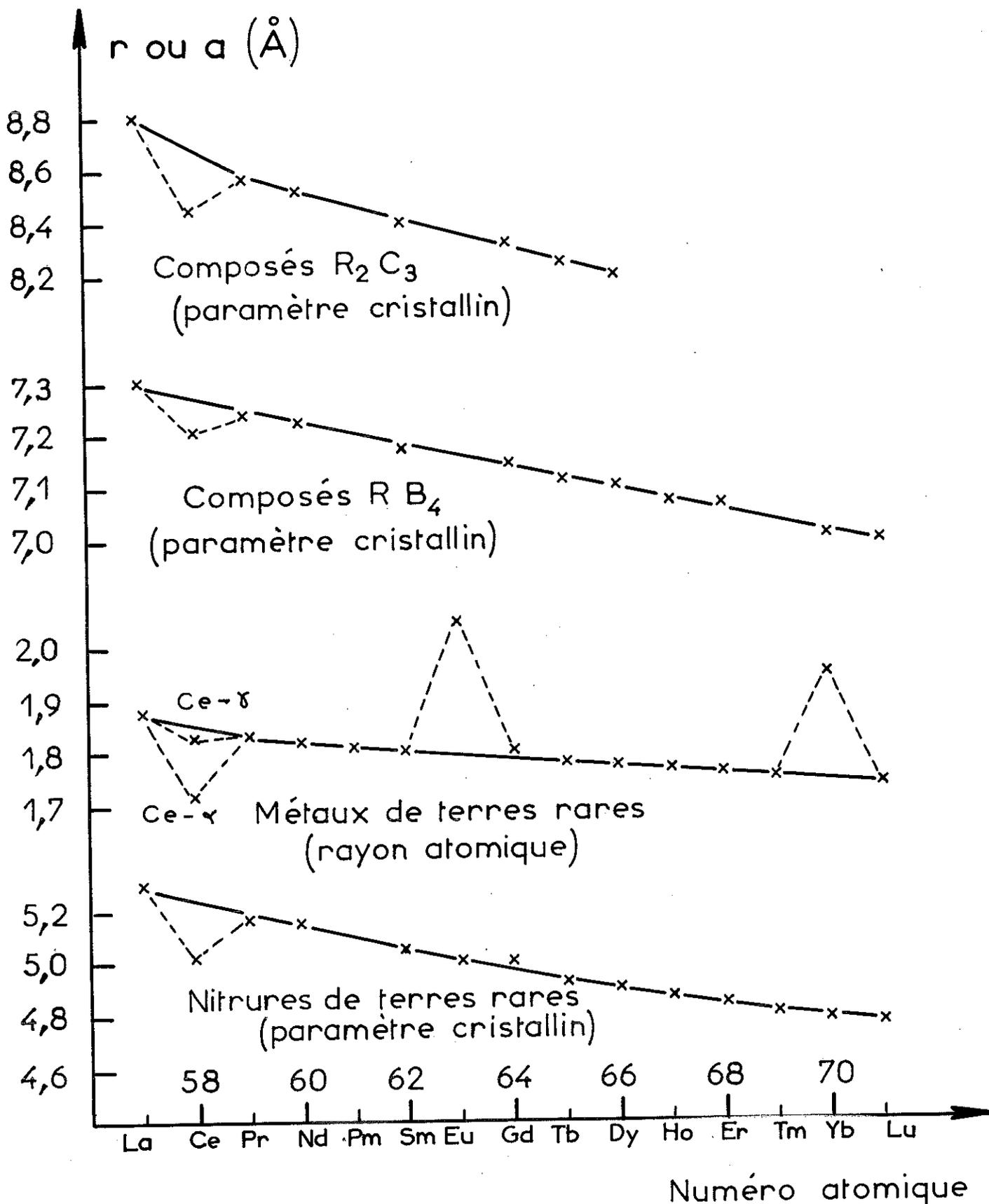
ETUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE A VALENCE ANORMALE :

LE NITRURE DE CERIUM

I - INTRODUCTION

Dans la première moitié de la série des terres rares, le métal "Cérium" occupe une position particulière. En effet, lors du remplissage du niveau 4F, les états obtenus à partir de niveaux à moitié pleins ou complètement pleins sont des états stables, il s'en suit que les éléments "terres rares" qui ont zéro, sept ou quatorze électrons 4F seront plus stables que les éléments qui ont un ou six, huit ou treize électrons 4F.

Ainsi l'expérience montre que, sous pression normale entre 300 et 0°K, le cérium passe par plusieurs phases ; d'un état trivalent à l'ambiante (phase  $\gamma$  magnétique), il peut se présenter à basse température soit à l'état tétravalent (phase  $\alpha$  non magnétique) soit à un état mixte trivalent tétravalent. Les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  sont toutes les deux cubiques faces centrées avec un changement de paramètre cristallin important de l'ordre de 6 % à pression ordinaire ( $a = 4,85 \text{ \AA}$  pour le cérium  $\alpha$  et  $a = 5,16 \text{ \AA}$  pour le cérium  $\gamma$ ). (Voir figure 26). Cette anomalie du paramètre cristallin se retrouve dans plusieurs composés de cérium,  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ ,  $\text{CeB}_4$  (28,29) et  $\text{CeN}$  ; elle est attribuée à la présence d'ions  $\text{Ce}^{+4}$ , ce qui rapprocherait ces composés du cérium  $\alpha$ . Dans le cas du nitrure de cérium, les résultats connus avant le début de notre travail ne permettaient pas de préjuger de la situation, de nouvelles mesures étaient nécessaires.



Variation du paramètre cristallin ou du rayon atomique de quelques composés de terre rare. (Figure 26)

Après un exposé de la situation expérimentale avant le début de notre travail, l'étude de nos résultats expérimentaux compte tenu des résultats précédents nous permet de faire un parallèle entre le cérium  $\alpha$  et le nitrure de cérium. Nous rappelons alors l'ensemble des propriétés liées au changement de phase du cérium qui ont été interprétées par un modèle d'état lié virtuel 4f. Après une description de ce modèle, nous l'appliquons au nitrure de cérium pour tenter d'expliquer qualitativement l'ensemble des résultats obtenus.

## II - SITUATION EXPERIMENTALE DE NCe

La situation expérimentale du nitrure de cérium est moins claire que celle du cérium. Si les résultats connus confirment sa position particulière parmi la série des nitrures, nous allons voir que leur examen ne permet pas de préciser avec certitude la valence et l'état magnétique de NCe.

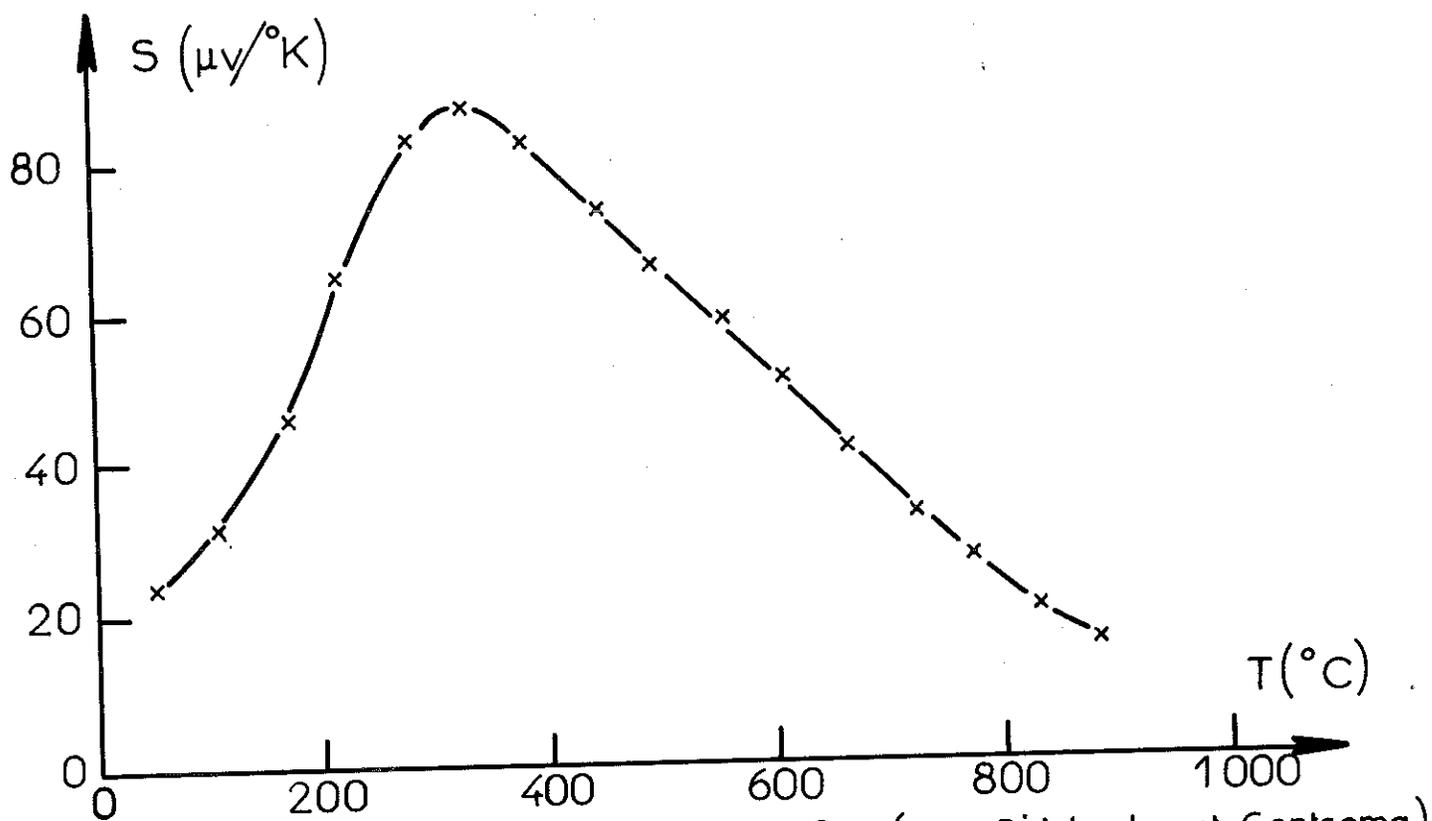
### a) Paramètre cristallin

- Le paramètre cristallin de NCe (30) est inférieur d'environ 4 % à la valeur que celui-ci aurait, s'il obéissait à la contraction des lanthanides (figure 26). Malheureusement, on ne peut pas estimer la valence en comparant les valeurs ci-dessus avec le paramètre cristallin d'un composé tétravalent, nous n'avons aucune information sur NHf, nitrure tétravalent.

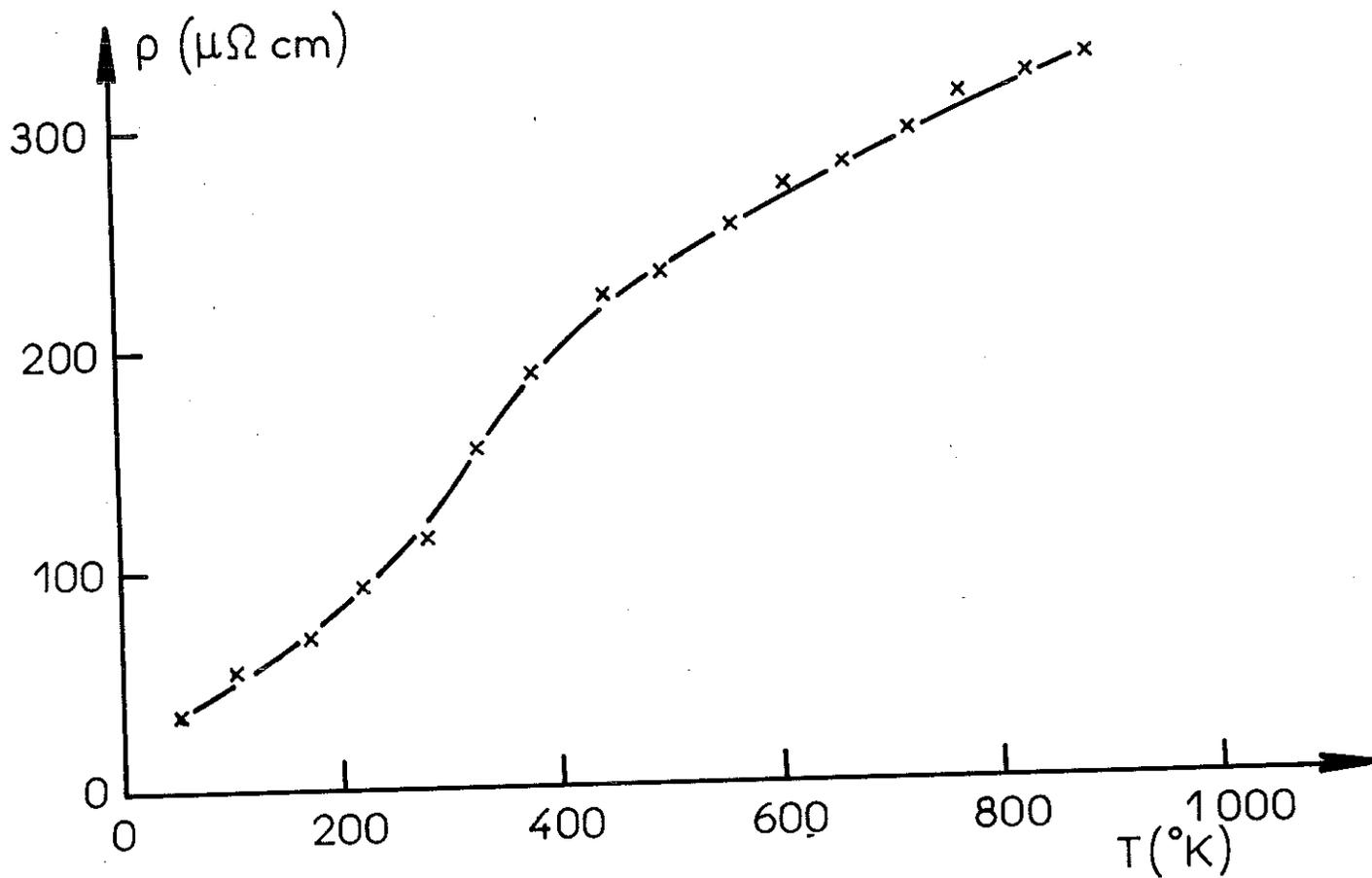
- VON ESSEN ET KLEMM (31) ont mesuré le paramètre cristallin des nitrures de lanthane et de cérium en fonction de la température, la variation absolue pour NCe est plus importante et peut s'interpréter comme une augmentation du taux d'ions trivalents quand la température croît. Mais il est impossible de préciser une valeur numérique.

### b) Susceptibilité magnétique

- DIDCHENKO et GORTSEMA (13) ont mesuré la susceptibilité magnétique de NCe entre 77°K et 300°K. Celui-ci



Pouvoir thermoélectrique de NCe (par Didchenko et Gortsema)



Résistivité électrique du NCe  
(par Didchenko et Gortsema)

(Figure 27)

présente un paramagnétisme constant, le moment magnétique serait donc nul et correspondrait à la présence d'ions tétravalents non magnétiques.

- Par contre WALLACE et SCHUMACHER (12) trouvent que la courbe  $\frac{1}{\chi} = F(T)$  n'est pas linéaire, la pente augmente quand la température diminue. Ce qui peut s'interpréter comme une diminution du moment magnétique et un enrichissement des ions  $Ce^{+4}$  non magnétiques. L'absence d'ordre magnétique dans ce matériau à 2°K semble confirmer cette hypothèse.

- Ces deux résultats sont contradictoires, mais il faut noter toutefois que les deux mesures donnent la même valeur de la susceptibilité à 300°K ( $\chi = 400 \cdot 10^{-6}$  u.e.m/mole)

### c) Propriétés de transport

- DIDCHENKO et GORTSEMA ont mesuré entre 300°K et 1200°K la résistivité et le pouvoir thermoélectrique qui présentent des anomalies vers 600°K (figure 27).

Le pouvoir thermoélectrique positif est maximum à cette température alors que la pente  $\frac{d\rho}{dT}$  de la résistivité diminue brusquement à cette même température. Les auteurs ne donnent aucune explication de ces anomalies.

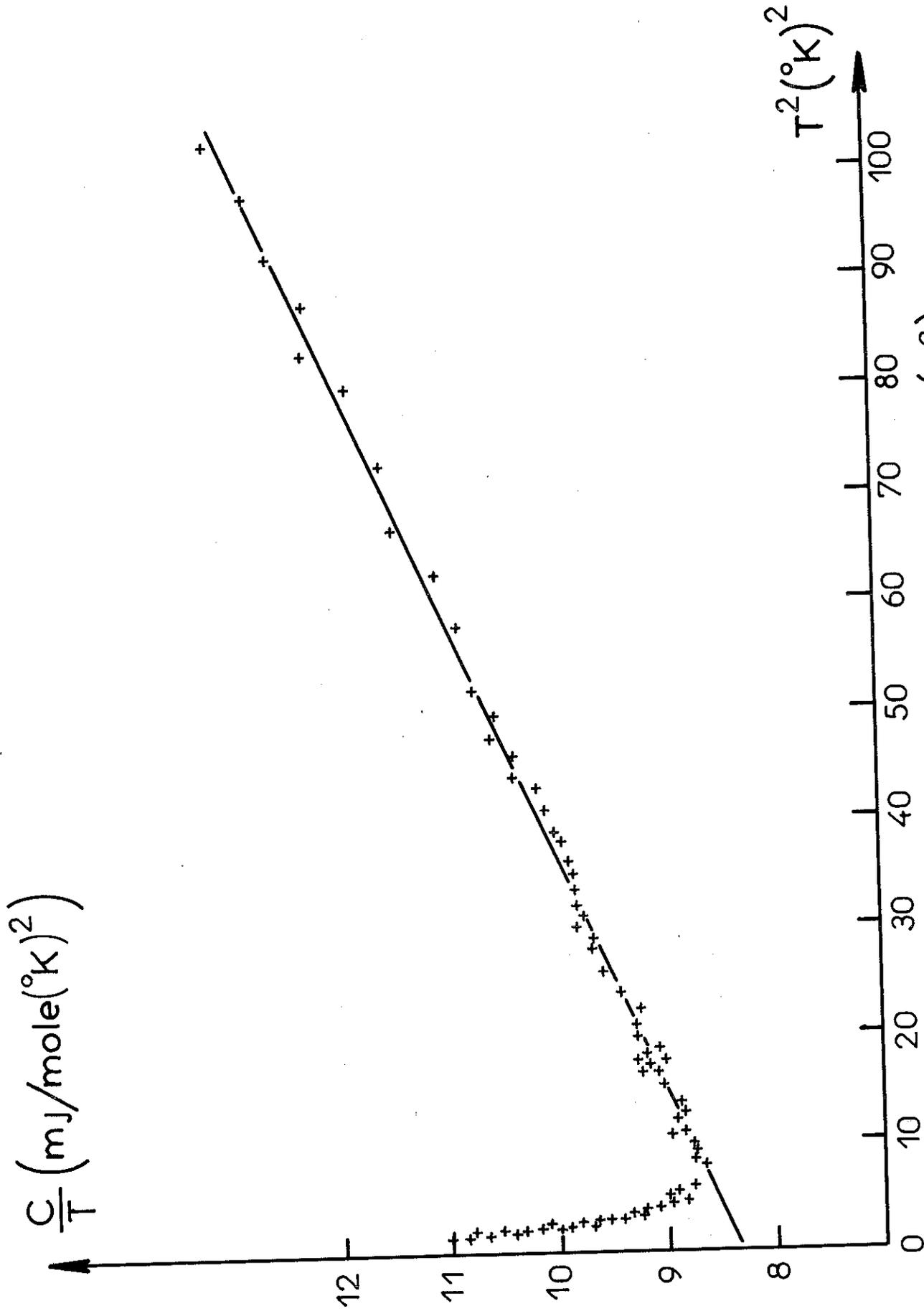
- Par contre VON ESSEN et KLEMM (31) relèvent un maximum très prononcé de la résistivité vers 200°K. Ce bref résumé nous montre que la situation expérimentale est confuse, de nouvelles mesures telles que la chaleur spécifique et la résistivité à basse température doivent la clarifier.

## III - CHALEUR SPECIFIQUE ET RESISTIVITE DE NCe

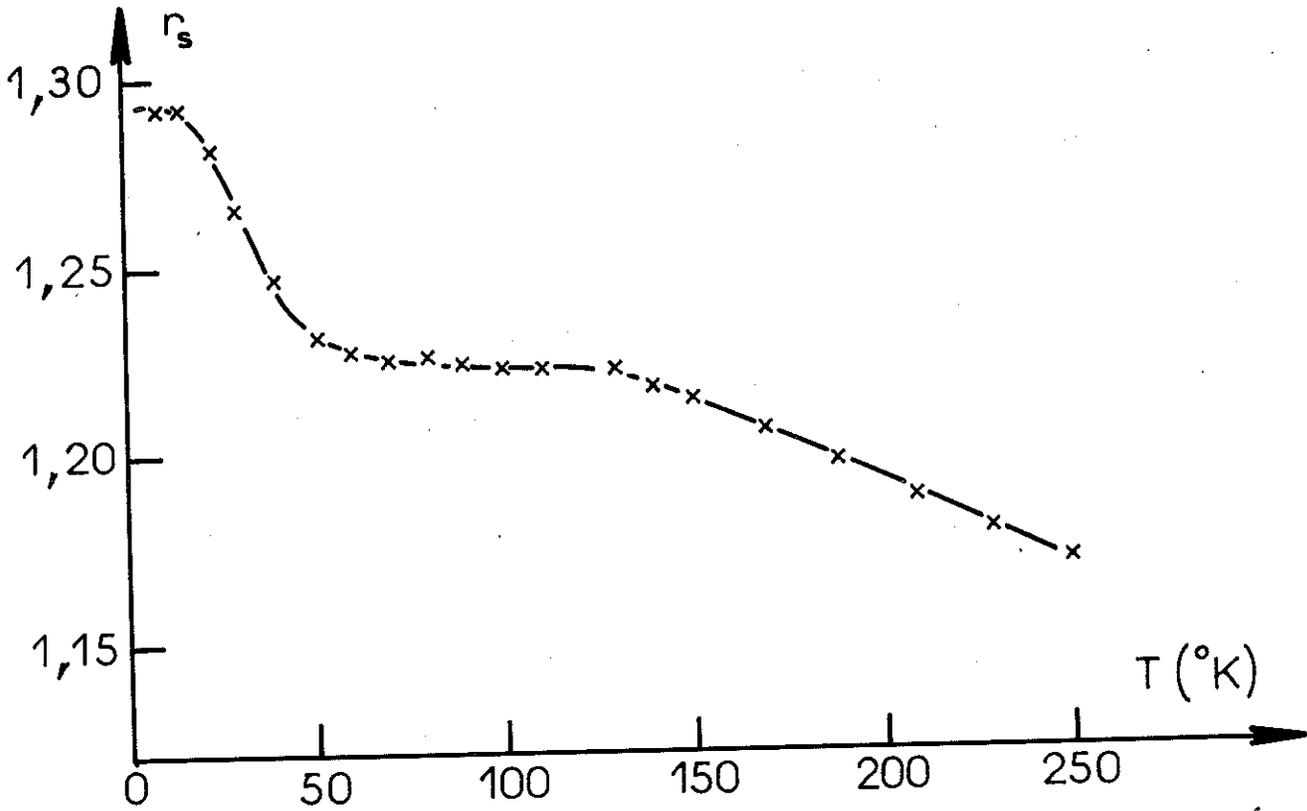
### a) Echantillons - Analyse

Remarquons la couleur particulière des échantillons de NCe, bronze foncé, alors que les autres nitrures mesurés sont tous noirs. Peut être est-ce là une preuve supplémentaire du comportement anormal de ce composé.

Le dosage de l'azote par la méthode de KJELDAHL sur notre échantillon a donné une concentration pondérale de

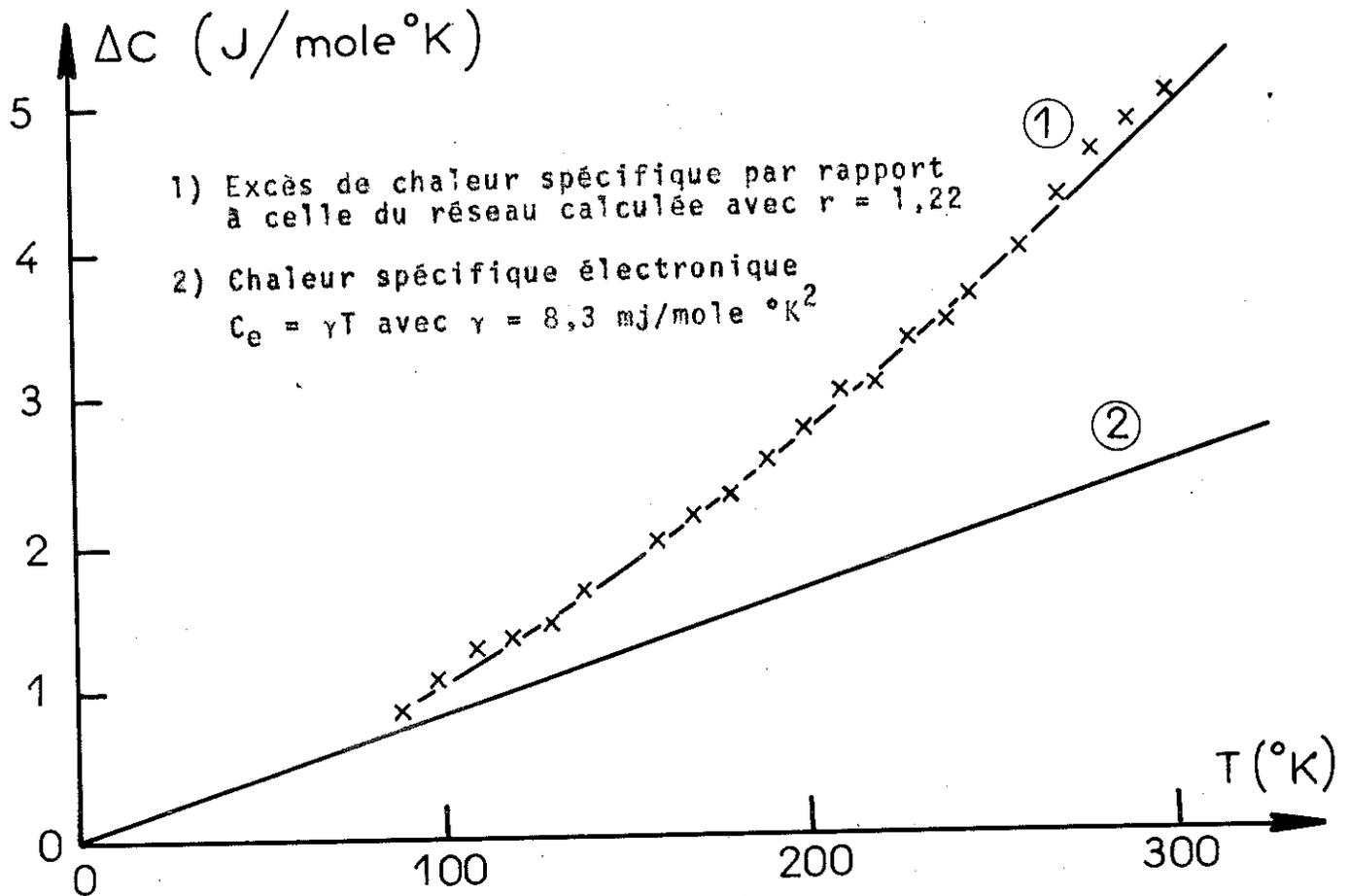


Chaleur spécifique de  $\text{N}_2\text{O}$   $\frac{C}{T} = f(T^2)$  (Figure 28)



Evolution de  $r_s$  de N Ce en fonction de la température

(Figure 29)



(Figure 30)

8,32 %, ce qui correspond à la formule  $N_{0,92} Ce$ .

Mais l'oxygène qui se combine chimiquement à la terre rare est présent (0,5 % à 1 % en poids, comme nous l'avons vérifié sur NNd).

Ce taux d'impuretés réduit la proportion de Cérium à l'état libre qui est sûrement inférieure à 1 % atomique. Ce sont donc les propriétés intrinsèques du nitrure que nous avons étudiées.

### b) Chaleur spécifique

Nous avons mesuré la chaleur spécifique d'un échantillon entre 1,2°K et 300°K.

- A basse température dans un diagramme  $\frac{C}{T} = F(T^2)$ , nous notons une partie linéaire (figure 28) qui permet de calculer

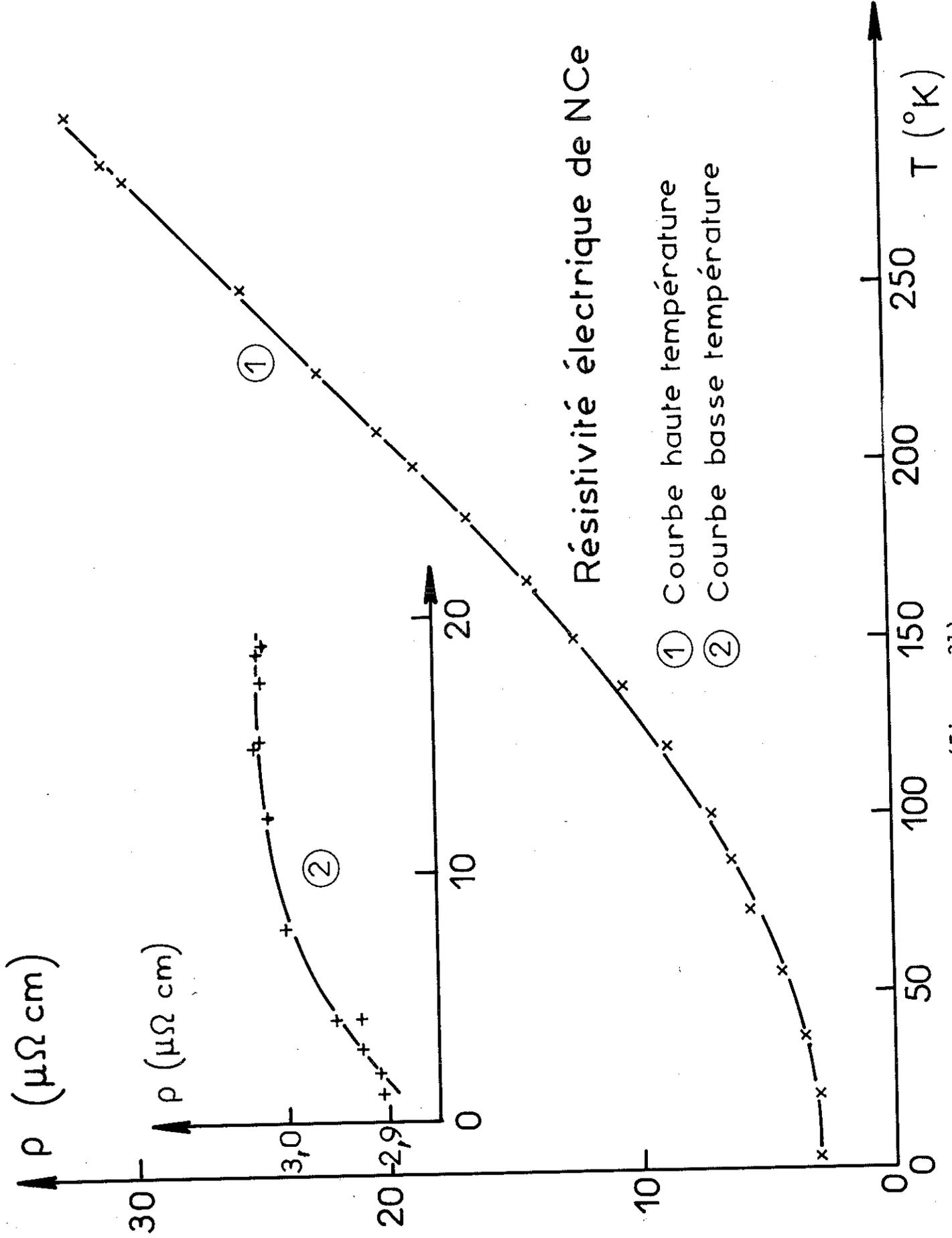
- le terme de chaleur spécifique électronique  $\gamma = 8,3 \text{ mj/mole}^\circ\text{K}^2$
- le terme de réseau caractérisé par  $\theta_D = 440^\circ\text{K}$

La partie linéaire est assez étendue (2°K à 12°K) pour accorder confiance à la valeur de ces coefficients, l'anomalie à plus basse température (semblable à celle de NLa) est attribuée aux impuretés magnétiques présentes dans la terre rare.

- A plus haute température, la chaleur spécifique de NCe est plus importante que celle de NLa, ce qui est en désaccord avec les valeurs des températures de DEBYE  $\theta_{NLa} = 340^\circ\text{K}$   $\theta_{NCe} = 440^\circ\text{K}$ . Pour obtenir un ordre de grandeur de cette anomalie, nous avons appliqué la loi des états correspondants au nitrure de cérium.

Le rapport  $r_s = \frac{T_{NCe}}{T_{NLa}}$  obtenu en comparant l'entropie de réseau de NLa et l'entropie totale de NCe à laquelle on a soustrait l'entropie  $\gamma T$  ( $\gamma = 8,3$ ) est représenté sur la figure 29. Ce rapport reste constant jusqu'à 150°K pour décroître ensuite, il nous fournit deux renseignements importants.

- (1) - La valeur constante de  $r$  jusqu'à 150°K caractérise la chaleur spécifique de réseau de NCe. En particulier, le coefficient  $\gamma$ , dont nous avons soustrait le contribution,



(Figure 31)

ne change pas.

- (2) - Si nous supposons que le terme de réseau est donné par la correspondance de rapport ( $r = 1,22$ ), on peut évaluer l'excès de chaleur spécifique qui est tracé sur la figure 30.

### c) Résistivité

- Les mesures de résistivité entre  $1^\circ\text{K}$  et  $300^\circ\text{K}$  montrent un comportement métallique normal (figure 31). Nous n'avons pas d'anomalie vers  $200^\circ\text{K}$ , par contre la valeur à l'ambiante ( $32 \mu\Omega\text{cm}$ ) est très proche de celle de DIDCHENKO ( $25 \mu\Omega\text{cm}$ ).

- La résistivité résiduelle ( $3 \mu\Omega\text{cm}$ ) est très faible, ce qui n'était pas le cas des autres nitrures de terre rare (de l'ordre de  $100 \mu\Omega\text{cm}$ ).

Il faut noter toutefois une légère décroissance à partir de  $5^\circ\text{K}$  (3 % de  $1^\circ$  à  $5^\circ\text{K}$ ) liée vraisemblablement à la remontée de chaleur spécifique à basse température.

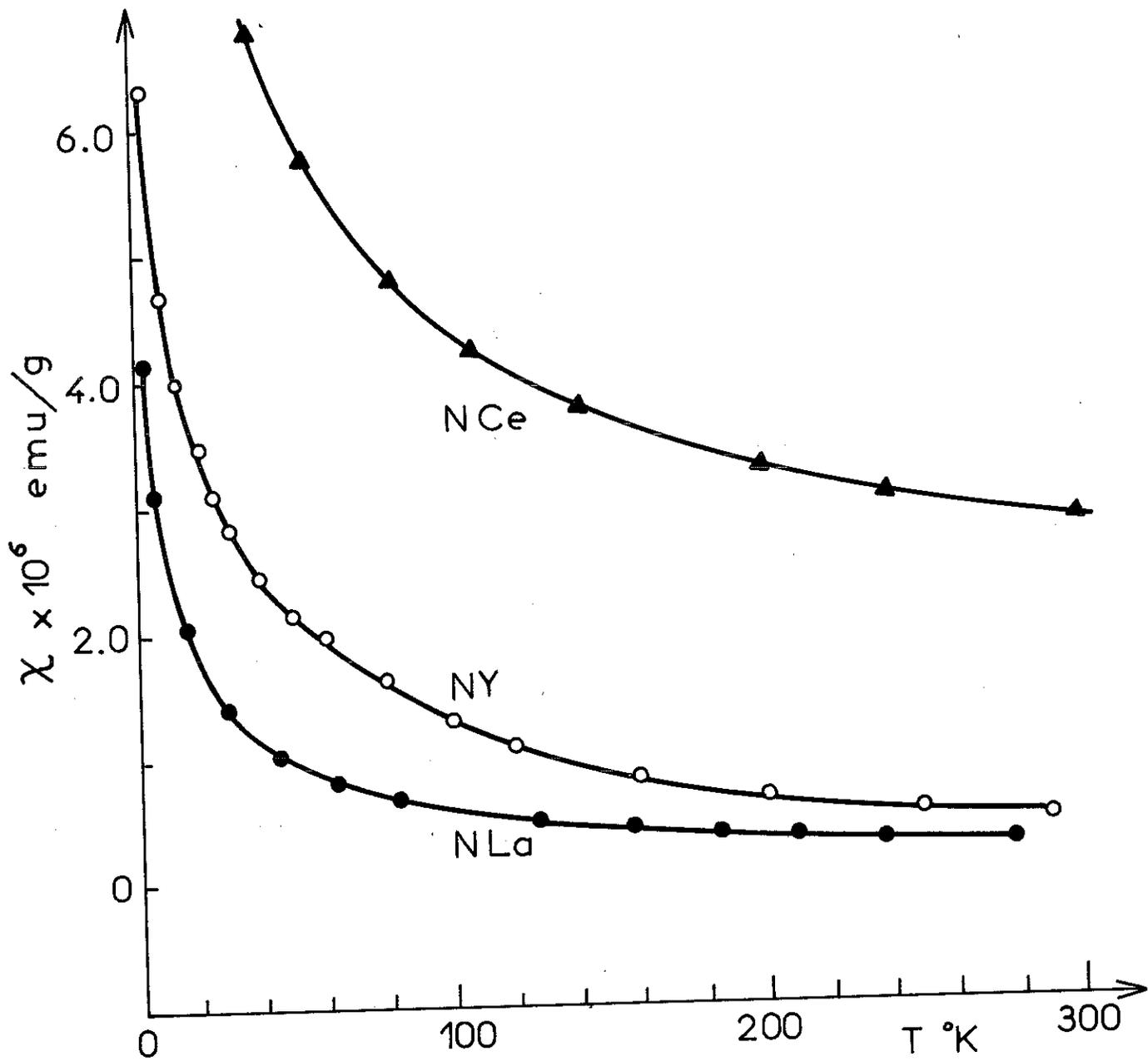
- Les coefficients de résistivité de NCe et de La sont du même ordre de grandeur ( $\frac{d\rho}{dT} = 15 \cdot 10^{-2} \mu\Omega\text{cm}/^\circ\text{K}$ ) et bien inférieurs à celui de NLa.

Conclusion : Ces différents résultats nous indiquent :

- 1 - une très forte chaleur spécifique électronique, avec un début d'anomalie vers  $200^\circ\text{K}$ .
- 2 - une résistivité très faible en accord avec les mesures de DIDCHENKO.

## IV - ETUDE DES PROPRIETES BASSE TEMPERATURE DE NCe

La très forte densité d'états déduite de la mesure de chaleur spécifique confirme que l'électron 4 F de l'ion Ce n'occupe pas un état lié. Le coefficient  $\gamma$  de NCe ( $8,3 \text{ mj/mole}^\circ\text{K}^2$ ) est beaucoup plus élevé que celui du nitrure de lanthane ( $\gamma = 0,45 \text{ mj/mole}^\circ\text{K}^2$ ) dans lequel l'ion La est trivalent. La délocalisation de l'électron 4 F dans la bande des états étendus est sans doute la cause de l'anomalie



Susceptibilités expérimentales,  
d'après Schumacher et Wallace.  
(Figure 32)

de la chaleur spécifique électronique.

Cette anomalie doit donner un terme de paramagnétisme de Pauli élevé qui pourrait expliquer alors les interprétations différentes des courbes de susceptibilité de SCHUMACHER d'une part et DIDCHENKO d'autre part. En effet, si l'on compare dans un même diagramme les susceptibilités des nitrures de lanthane, d'yttrium et de cérium (figure 32), il est raisonnable de penser que les anomalies croissantes à basse température de ces trois nitrures, sensiblement de même amplitude proviennent de l'effet des impuretés magnétiques présentes dans l'échantillon. Le terme de CURIE WEISS déduit, il ne subsisterait qu'un paramagnétisme constant en accord avec les mesures de DIDCHENKO.

Nous avons calculé de cette façon un paramagnétisme de PAULI ( $\chi_p = 370 \cdot 10^{-6}$  u.e.m/mole) avec lequel on peut recalculer la densité d'états au niveau de FERMI par la formule

$$\chi_p = 2,5 \mu_B^2 N(E_F)$$

Nous trouvons  $n(E) = 4,4$  états/ev.atome, valeur très voisine de celle que nous déduisons du coefficient de chaleur spécifique électronique  $n(E) = 3,8$  états/ev.atome. Ce résultat, en accord avec la mesure de DIDCHENKO, montre que le nitrure de cérium a un moment magnétique nul à basse température, c'est-à-dire que celui-ci se trouve essentiellement dans une phase non magnétique tétravalente.

Cette phase doit présenter une résistivité très faible ; expérimentalement, on observe que la résistivité de NCe est inférieure d'un facteur 10 à l'ensemble des nitrures de terres rares trivalentes.

Nos mesures de chaleur spécifique et de résistivité en dessous de 300°K ont établi les quelques points suivants :

- une très forte densité d'états au niveau de FERMI
- un paramagnétisme de PAULI et pas de moment magnétique

- une résistivité très faible
- un volume atomique inférieur de 12 % au volume qu'aurait un nitrure de cerium normal.

## V - SITUATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DU CERIUM

### a) Rapprochement avec le cerium métallique

La situation du nitrure de cérium est à rapprocher de celle du cerium métallique dans sa phase  $\alpha$ . Cette phase est cubique face centrée, la valence définie comme égale au nombre d'électrons de conduction a été estimée à 3,7 (32), elle présente une chaleur spécifique électronique très élevée ( $\gamma \approx 20$  à  $50$   $\text{mj/mole}^\circ\text{K}^2$ ), un paramagnétisme constant et une résistivité très faible.

A pression ordinaire cette phase tétravalente se transforme en une phase magnétique  $\gamma$  vers  $150^\circ\text{K}$ . Il se produit un changement important du paramètre cristallin qui correspond à une variation de volume de 17 %. La valence, dans la nouvelle phase, est de 3,06, d'autre part le moment magnétique de cette phase désordonnée magnétiquement est de l'ordre de 2,5 magnétons de Bohr, ce qui est presque la valeur théorique de l'ion trivalent  $\text{Ce}^{+3}$ .

Si l'on mesure la résistance à température ordinaire en fonction de la pression, on constate une discontinuité importante à la transformation  $\gamma \Rightarrow \alpha$ . Cette discontinuité, ainsi que celle du volume atomique diminue quand la température augmente et disparaît à une température critique  $T_c = 600^\circ\text{K}$ .  $P_c = 19$  K bar.

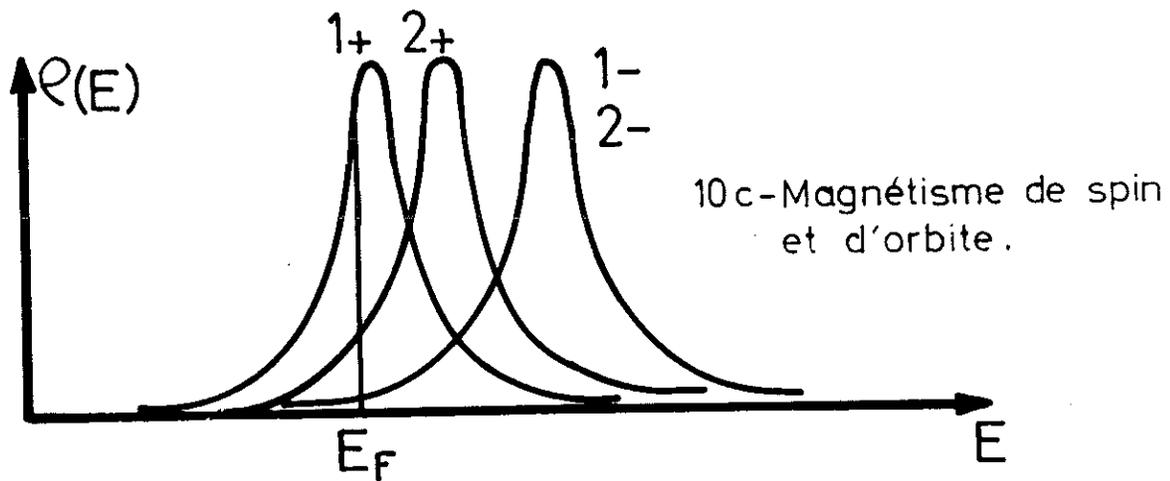
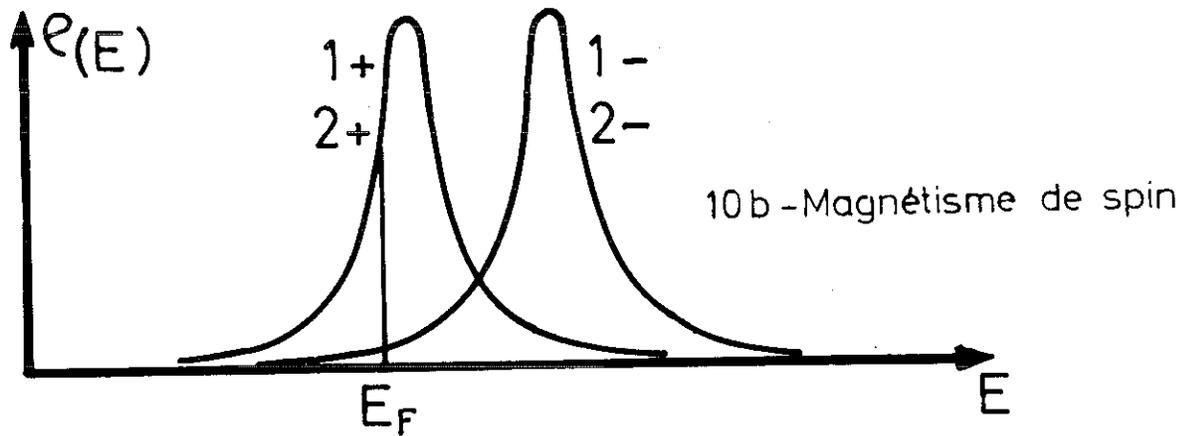
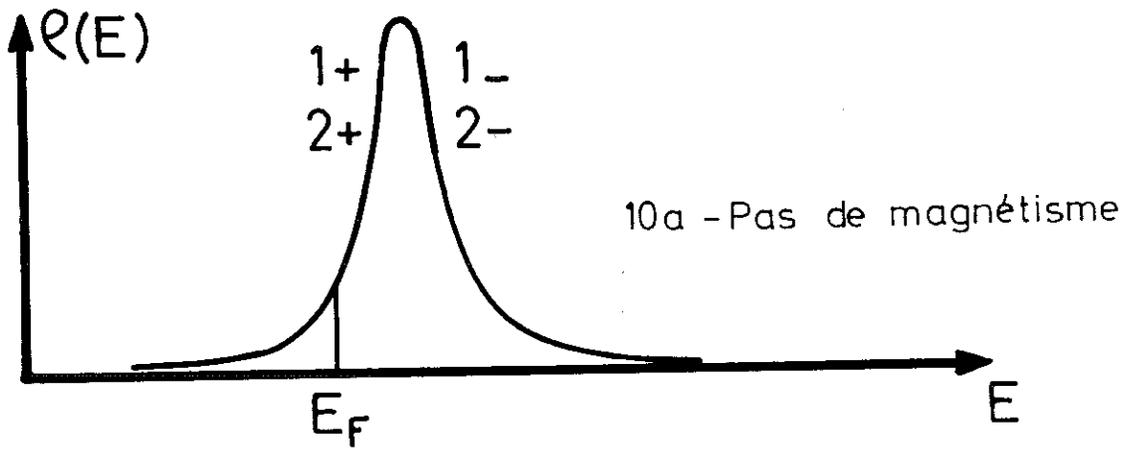
Ces principaux résultats peuvent s'expliquer par la présence au voisinage du niveau de FERMI d'un état lié virtuel 4 F. Nous allons examiner le modèle théorique proposé qui permet de rendre compte des propriétés du cérium.

### b) modèle d'état lié virtuel 4 F

Dans l'atome libre de cerium les états 4 F, 5d 6s ont des énergies comparables, ceci suggère que le potentiel

Fig- 33

Densité d'états d'après COOBLIN



ionique n'est pas assez attractif pour que les électrons 4 F occupent des états liés. Le niveau F tombe alors dans le continuum des états étendus et s'élargit en énergie par des résonances avec ces états. Si les états ainsi produits se recouvrent assez peu, nous obtenons des états liés virtuels F analogues aux états liés virtuels d des impuretés de transition dissoutes dans un métal noble. La demi-largeur  $\Delta$  de l'état lié virtuel a été estimée à quelques centièmes d'électron volt d'après les expériences d'absorption optique de WILKINS (33) ou d'après les récents calculs de bandes de DIMMOCK (23). D'autre part, le métal pur peut être considéré comme une collection d'impuretés indépendantes car les fonctions d'onde 4 F ont une extension spatiale très petite par rapport aux distances interatomiques. Il sera possible d'utiliser un modèle qui décrit un alliage dilué de terre rare dans une matrice normale.

COUBLIN dans un travail récent a étudié le cas d'un état lié virtuel dégénéré d'orbite avec couplage spin orbite, les valeurs de l'intégrale d'échange (J) et de COULOMB (u) étant très grandes par rapport à  $\Delta$ , c'est le cas des terres rares. Il calcule ainsi les variations du nombre d'électrons localisés et du moment magnétique en fonction de la position du niveau lié virtuel par rapport à l'énergie de FERMI.

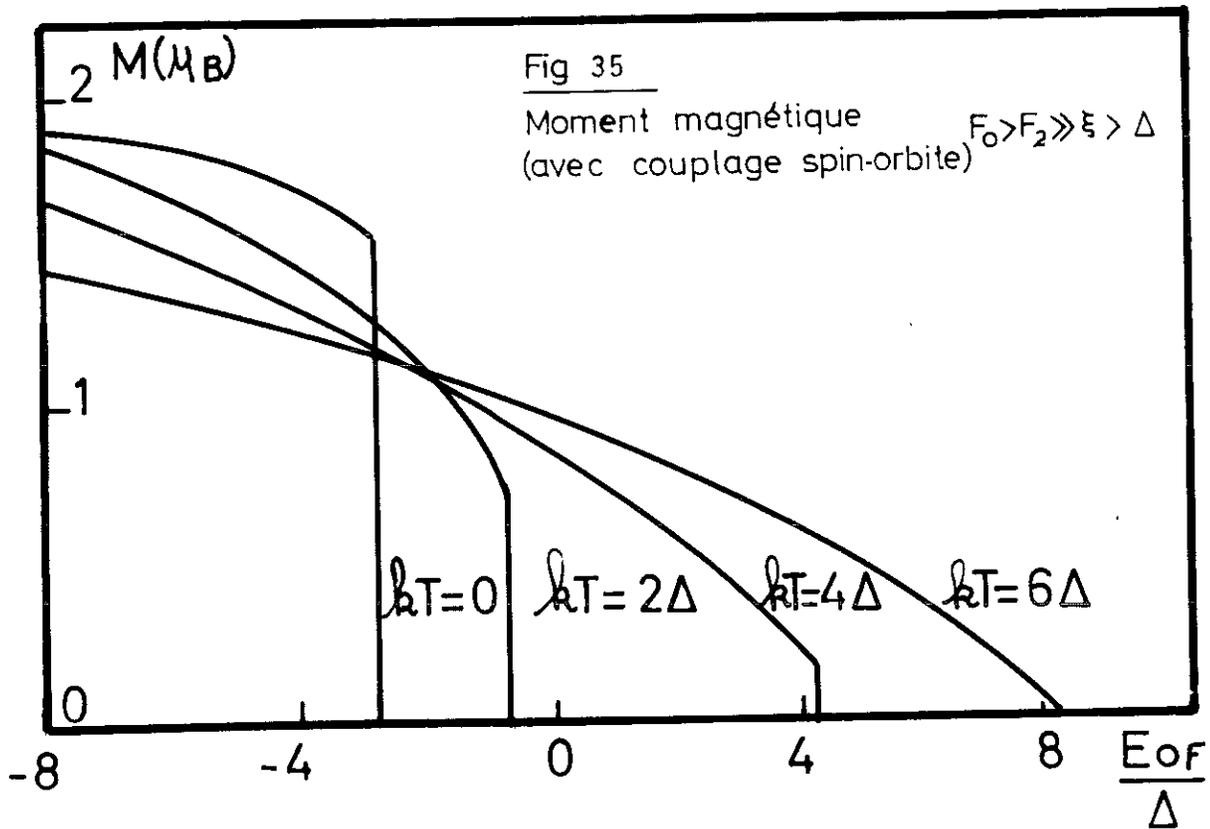
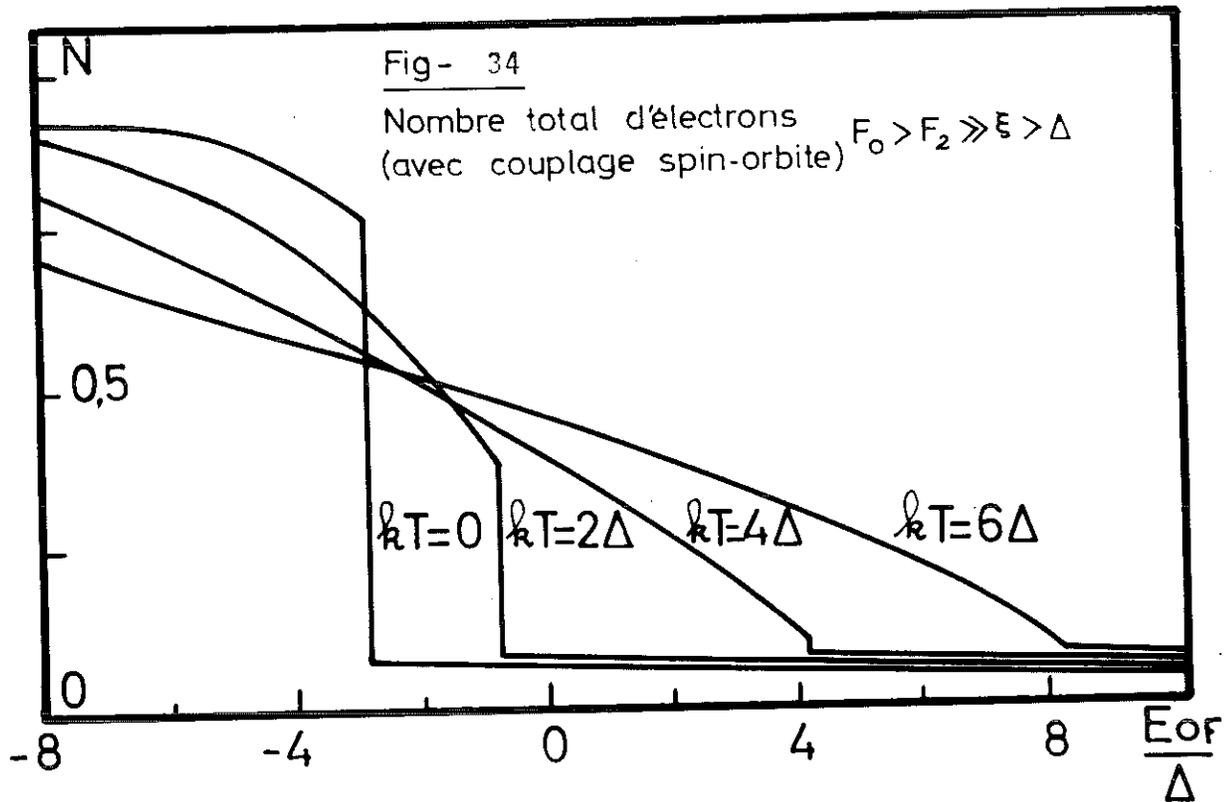
L'étude du cas de double dégénérescence orbitale avec  $u$  et  $J \gg \Delta$  donne une idée de la situation (figure 33). Quand  $E_{OF} = E_0 - E_F$  ( $E_0$  position du niveau dans l'atome libre) est très grand, les quatre orbitales sont également peuplées : la solution est non magnétique. En diminuant  $E_{OF}$ , il apparaît une première condition de découplage, on sépare les orbitales de spin + des orbitales de spin- : la solution est magnétique de spin, l'augmentation du moment magnétique et du nombre total d'électrons localisés est continue, c'est-à-dire que la transition est du 2<sup>o</sup> ordre. Quand  $E_{OF}$  diminue encore, on

atteint une autre condition qui permet de séparer les orbitales  $|1+\rangle$  et  $|2+\rangle$  de même spin et il apparaît une contribution orbitale au moment magnétique, l'augmentation du moment magnétique et du nombre d'électrons est discontinue, la transition est du 1er ordre.

Dans le cas réel, avec dégénérescence et couplage spin orbite important, il ne subsiste jamais de solution magnétique de spin. Ainsi pour  $l = 3$ , la courbe du nombre total d'électrons  $N$  en fonction de  $E_{OF}$  présente de larges plateaux correspondant aux configurations  $4 F^n$  séparés par des transitions du 1er ordre d'une configuration à l'autre. Pour la plupart des métaux de terre rare à pression ordinaire la valeur correspondante de  $E_{OF}$  est éloignée d'une valeur critique, le nombre d'électrons  $4 F$  est entier et le moment magnétique, celui de l'ion terre rare.

Au contraire dans le cas du cerium, les nombres d'électrons et le moment magnétique varient d'une façon importante quand on fait varier  $E_{OF}$ . Le niveau lié virtuel  $4 F$  quatorze fois dégénéré et non magnétique est donc proche du niveau de FERMI. (0,1 et à 0,15 ev, sa position varie avec la température). La densité d'états supplémentaire introduite par le niveau lié virtuel  $4 F$  est de 10 à 5 états/ev.atome. En effet, le terme électronique de la chaleur spécifique de la phase  $\alpha$  est de 20 à 40 mj/mole $^{\circ}K^2$ . A pression ordinaire la transition du premier ordre (saut du moment magnétique et du nombre d'électrons  $4 F$ ) a lieu vers 150 $^{\circ}K$ , une seule orbitale est occupée à 0,1 ev au-dessous du niveau de FERMI dans le cerium  $\gamma$ , les mesures de chaleur spécifique montrent que la contribution des états liés virtuels  $4 F$  est négligeable ; en effet le terme électronique est le même dans le lanthane et dans le cerium.

Quand on augmente la pression et la température, l'amplitude des sauts diminue, comme le montrent les discontinuités décroissantes de la résistance et du volume atomique et s'annulent au point critique C à une température



de 630°K et à une pression de 20 K bar (34,35). Au-dessus de  $T_c$ , la transition est du 2<sup>e</sup> ordre.

COQBLIN a discuté en détail, le cas du cerium, c'est-à-dire la première transition qui décrit le passage de la configuration  $4f^0$  non magnétique à la configuration  $4f^1$  magnétique de spin et d'orbite. Pour des valeurs de  $u$  et  $J$  données avec couplage spin orbite, il calcule la variation du nombre total d'électrons et du moment magnétique en fonction de  $E_{of}/\Delta$  à température donnée. Les résultats sont portés sur les figures (34) et (35).

Ainsi à pression ordinaire, la position de  $E_{of}$  est telle que le saut se produit pour  $kT \approx \Delta$ , si on déplace  $E_{of}$  au moyen de la pression, le saut a lieu pour des températures plus élevées et diminue d'amplitude en même temps que  $E_{of}$  croit jusqu'à s'annuler pour  $kT \approx 6\Delta$ . Dans le chapitre suivant nous étudions d'abord la validité d'un tel modèle pour les composés intermétalliques de terre rare pour essayer ensuite d'expliquer qualitativement l'ensemble des expériences relatives au nitrure de cérium.

## VI - APPLICATION DU MODELE AU NITRURE DE CERIUM

### a) Passage du métal au nitrure

L'addition du métalloïde au métal pur modifie la structure électronique de la bande de conduction, on peut ainsi faire varier la structure du niveau lié virtuel (nombre d'électrons  $4f$  et moments magnétiques). Ainsi le moment magnétique de l'ytterbium est de  $0,33 \mu_B$  dans le sulfure d'ytterbium (36) et de l'ordre de  $5 \mu_B$  dans le nitrure d'ytterbium. Ce résultat est en accord avec les mesures de paramètre cristallin : l'ytterbium est pratiquement divalent dans le sulfure et trivalent dans le nitrure d'ytterbium. Ceci signifie théoriquement que la valeur correspondante de  $E_{of}/\Delta$  est inférieure à la valeur critique de la dernière transition correspondant au passage de la configuration  $4f^{13}$  à

4 F<sup>14</sup> dans le sulfure d'ytterbium et supérieure dans le nitrure d'ytterbium. Il semble donc que l'addition d'azote augmente la valeur de  $E_{0F/\Delta}$  par rapport au métal pur.

#### b) Application au nitrure de cérium

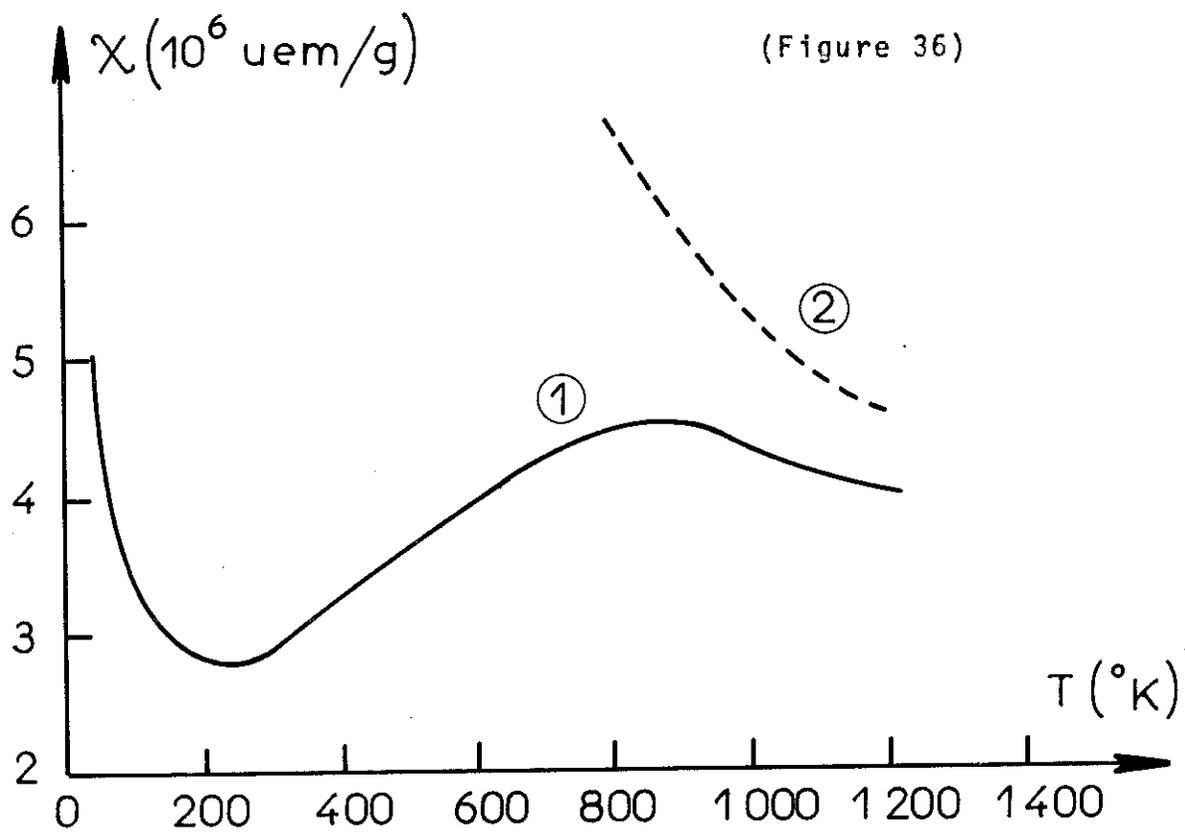
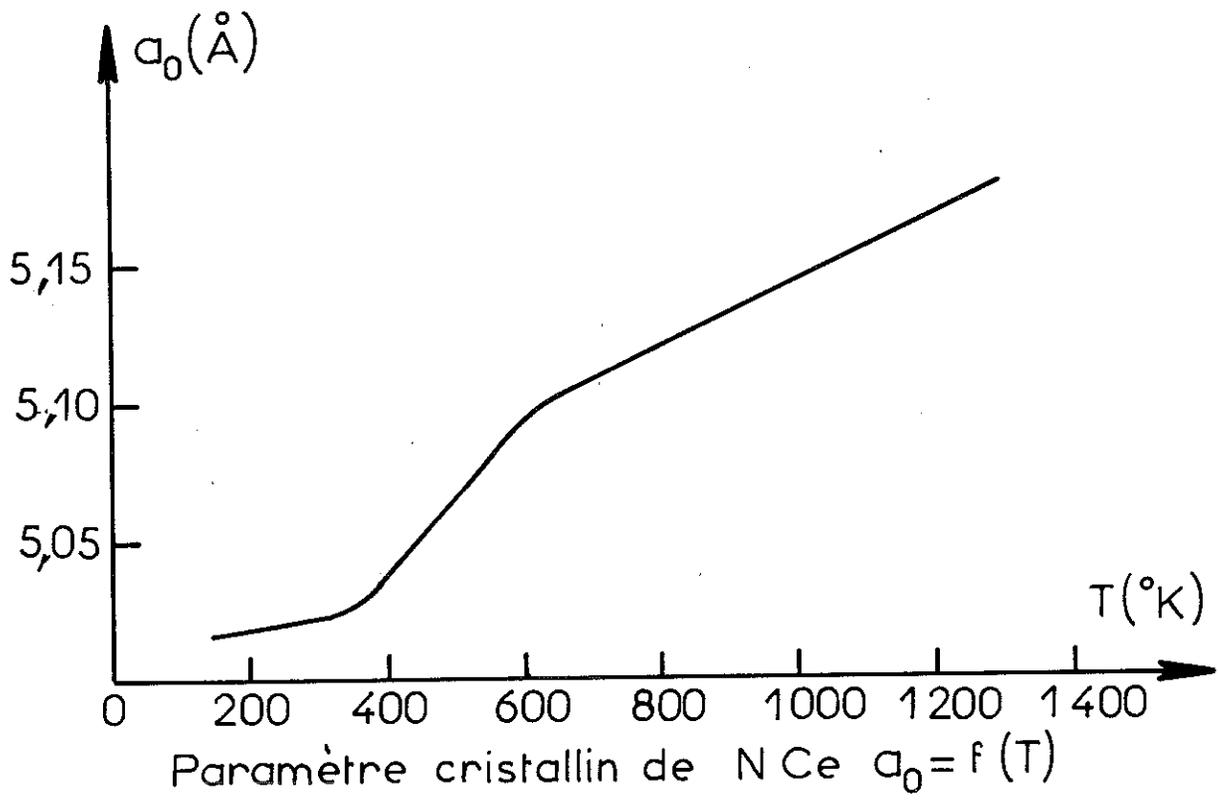
La même situation doit se rencontrer dans le nitrure de cerium. L'absence de moment magnétique à la température ambiante comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 suggère que la valeur de  $E_{0F/\Delta}$  est supérieure à celle du métal pur à pression ordinaire.

On peut ainsi expliquer les expériences de chaleur spécifique : la position du niveau 4 F quatorze fois dégénéré dans le nitrure de cerium se trouve à une distance supérieure du niveau de FERMİ par rapport au cerium  $\alpha$ . La densité d'états supplémentaire introduite par le niveau lié virtuel 4 F doit être abaissée, c'est bien ce qui est observé expérimentalement, le terme de chaleur spécifique électronique de 20 à 50 mj/mole<sup>°K</sup><sup>2</sup> dans le métal pur, passe à 8,3 mj/mole<sup>°K</sup><sup>2</sup> dans le nitrure de cérium.

La position du niveau lié virtuel d'énergie moyenne  $E_1$  par rapport au niveau de FERMİ peut être déterminée grâce à l'expression de la densité d'états supplémentaire introduite par l'état quatorze fois dégénéré.

$$\rho(E_F) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + (E_1 - E_F)^2}$$

Avec une largeur  $\Delta$  de l'ordre de 10<sup>-2</sup> ev, on trouve une distance de l'ordre de 0,16 ev supérieure à celle du cerium  $\alpha$  qui est de 0,1 ev. Cette position varie d'ailleurs avec la température, ce qui permettrait d'expliquer l'anomalie de chaleur spécifique à haute température, un petit déplacement de  $E_F$  d'une part et la largeur très faible du niveau d'autre part pouvant causer une modification sensible de la densité d'états. L'ensemble de ces résultats confirme la présence à proximité du niveau de FERMİ d'un niveau lié virtuel quatorze fois dégénéré, le modèle de COOBLIN doit



(Figure 36)

- ① Susceptibilité magnétique de N Ce  $\chi = f(T)$
- ② Susceptibilité de l'ion  $\text{Ce}^{+3}$

s'appliquer au nitrure de cerium avec une légère modification du paramètre  $E_{0F}/\Delta$  qui augmente avec la présence du métalloïde.

c) Passage de la solution non magnétique à une solution magnétique

Rappelons que le modèle théorique prévoit une transition du 1er ordre. A la condition de découplage, le saut du nombre d'électrons liés entraîne des discontinuités du volume atomique et du moment magnétique. Or, les résultats expérimentaux de DIDCHENKO (figure 27) et des mesures très récentes effectuées à Fontenay par LALLEMAND (38) (figure 36) montrent des anomalies à une température de l'ordre de 600°K.

Nous allons examiner s'il est possible de rendre compte de ces propriétés haute température à partir du modèle choisi.

Volume atomique :

Les mesures récentes de paramètre cristallin entre 4° et 1300°K (38) apportent de nouvelles précisions :

- l'expansion thermique jusqu'à 400°K de NCe est très voisine de celle de NLa, ce qui semble confirmer la valence constante de l'ion cerium à basse température.
- une discontinuité assez large se produit vers 550°K. Le changement de volume atomique correspondant est de l'ordre de 4 % ; il faut remarquer qu'à 300°K le volume atomique de NCe est inférieur de 12 % à ce qu'il serait si ce composé obéissait à la contraction des lanthanides.
- après la discontinuité, l'expansion thermique est plus forte (4,5 % entre 600°K et 1300°K), mais on ne peut pas préciser une évolution possible de la valence en l'absence de mesures analogues sur NLa.

Ce changement de volume atomique est en accord avec le modèle, mais le saut du nombre d'électrons est beaucoup plus faible que dans le cas du cerium.

Il faut peut être y voir l'indice d'une phase "intermédiaire", analogue à celle du cerium trouvée récemment (32).

Cette phase est obtenue en refroidissant ou en chauffant le cerium au passage de la transformation  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ .

### Susceptibilité magnétique

La transition du premier ordre est caractérisée par un saut du nombre d'électrons 4 f qui provoque l'apparition d'un moment magnétique. Dans le cerium métallique à pression ordinaire le moment magnétique est très proche de celui de l'ion trivalent  $Ce^{+3}$ , mais la phase  $\gamma$  a une valence de 3,06.

Ce n'est pas le cas du nitrure de cerium, le moment magnétique à haute température doit être intermédiaire entre celui de l'ion  $Ce^{+4}$  et de l'ion  $Ce^{+3}$ .

La courbe de susceptibilité (fig. 36) présente un maximum vers  $850^{\circ}K$ , la décroissance est très faible ensuite. Cette variation est en accord qualitatif avec le modèle. En effet, l'augmentation rapide du moment magnétique vers  $400^{\circ}K$  est telle que ce phénomène l'emporte sur la décroissance lente de la susceptibilité qui serait conforme à la loi de CURIE, d'où la pente positive de la courbe. Ces deux effets opposés se compensent entre  $800^{\circ}K$  et  $900^{\circ}K$ , le remplissage de l'orbitale étant moins rapide. Ensuite la susceptibilité décroît cependant moins rapidement que ne l'exigerait une loi de CURIE.

La courbe expérimentale se situe en-dessous de celle qui correspond à la susceptibilité théorique de l'ion  $Ce^{+3}$  (fig. 36), le terme constant étant négligé.

Ces considérations confirment la présence d'un moment magnétique dans le nitrure de cerium, inférieur à celui de l'ion libre trivalent.

### Résistivité et Pouvoir Thermoélectrique

- L'augmentation brusque de la résistivité vers  $550^{\circ}K$  s'explique par l'apparition d'un terme de résistivité magnétique ; en effet, les moments magnétiques créés sont

désordonnés à cette température. Après la transition à 750°K, la variation est normale, on ne peut donc juger du transfert des électrons de la bande de conduction à un état lié.

- Le pouvoir thermoélectrique est positif avec un maximum assez prononcé vers 600°K (fig. 27). Dans l'hypothèse d'un recouvrement d'une bande de conduction et d'une bande F, on sait que le pouvoir thermoélectrique est proportionnel à la dérivée de la densité d'états au niveau de FERMI.

On peut supposer, comme nous l'avons fait précédemment, que la bande F très étroite se rapproche sous l'effet de la température du niveau de FERMI. La pente positive de cette bande peut varier assez vite, ce qui explique la valeur élevée du pouvoir thermoélectrique.

A la transition, la pente doit atteindre sa valeur maximum. En effet, les électrons liés occupent une orbitale en-dessous du niveau de FERMI, alors que les autres orbitales sont repoussées plus haut en énergie, la densité d'états au niveau de FERMI présente alors une pente décroissante à mesure que l'orbitale se remplit.

### Conclusion

Le modèle d'état lié virtuel, dégénéré d'orbite, non magnétique, que nous avons choisi à partir des mesures basse température permet d'expliquer les anomalies haute température qui résultent de la transition d'un état non magnétique à un état magnétique.

Le modèle de COQBLIN valable pour le cerium s'applique au nitrure moyennant une modification du seul paramètre  $\frac{E_{0F}}{\Delta}$ .

Des mesures du paramètre cristallin et de susceptibilité à plus haute température seraient intéressantes pour préciser l'état magnétique, d'autre part des mesures à haute pression permettraient de vérifier le modèle.

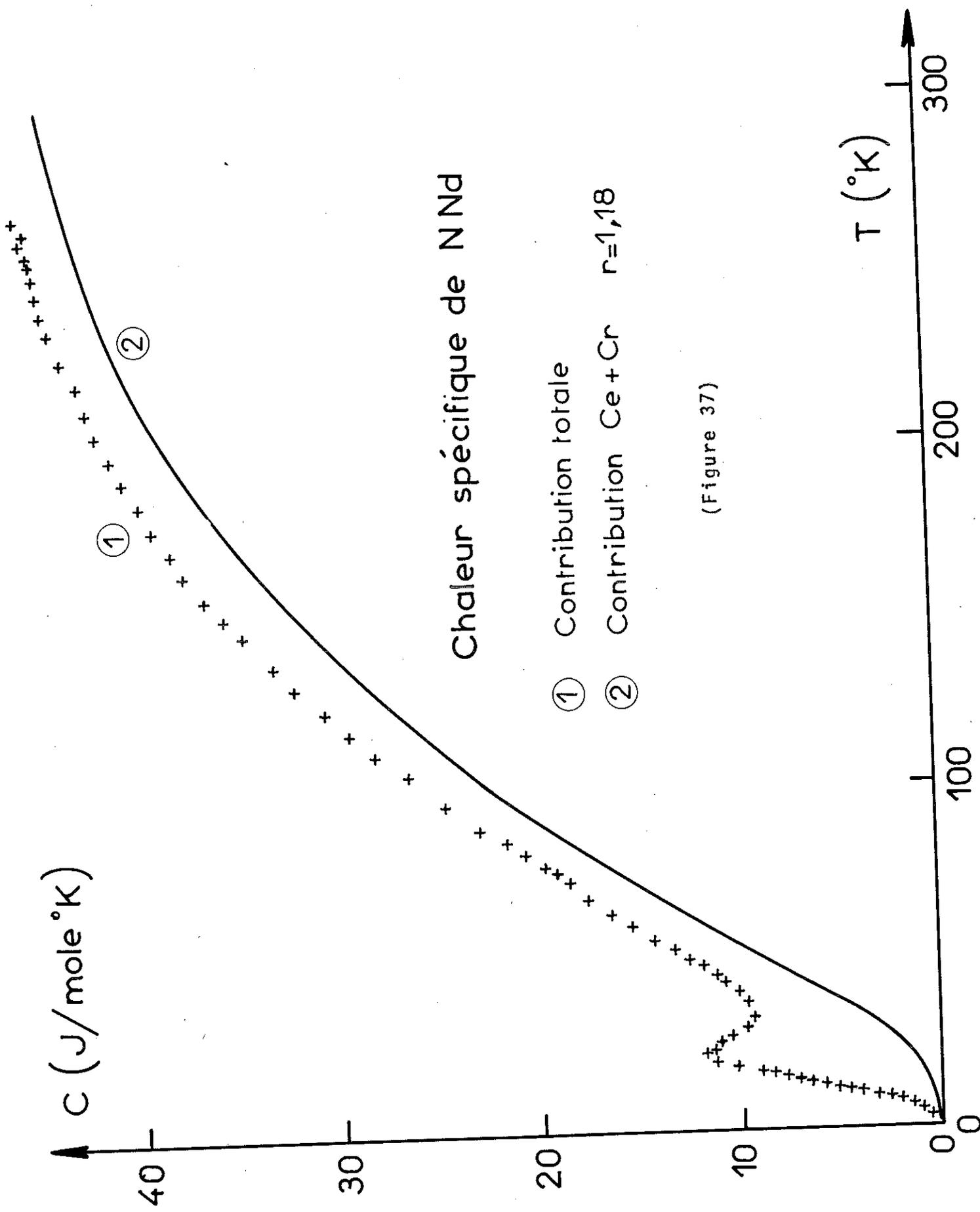
C H A P I T R E    I V

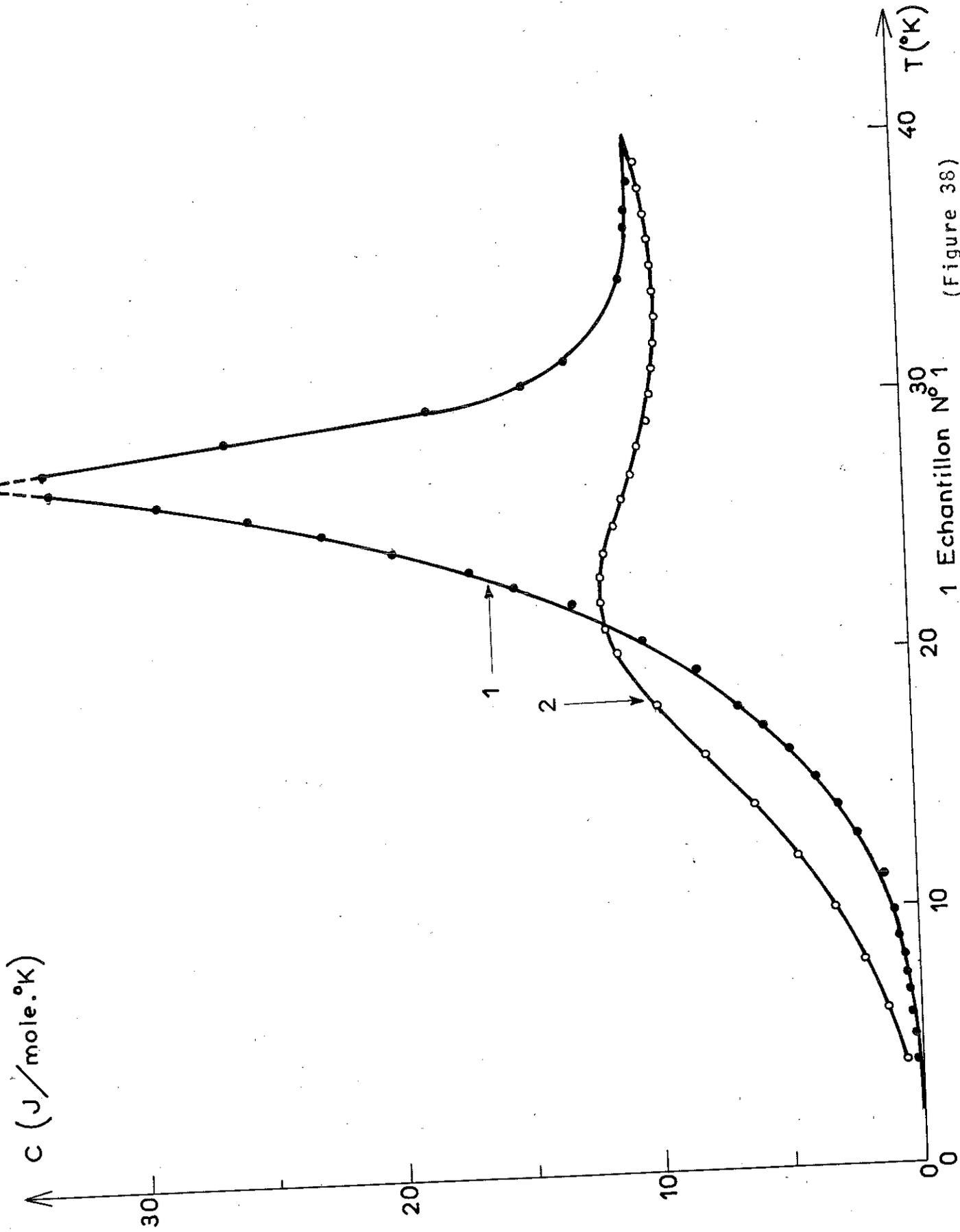
ETUDE D'UN NITRURE DE TERRE RARE MAGNETIQUE :  
LE NITRURE DE NEODYME

I - INTRODUCTION

Le nitrure de néodyme s'ordonne ferromagnétiquement à basse température. On sait, en effet, d'après le théorème de KRAMERS, que pour les nitrures de terres rares ayant un nombre impair d'électrons  $4F$  et pour lesquels le moment angulaire total  $J$  est demi-entier, le champ électrique d'origine cristalline pourra au mieux décomposer l'état fondamental de l'ion terre rare en  $\frac{2J+1}{2}$  doublets. Le niveau le plus bas étant obligatoirement dégénéré, le système pourra s'ordonner magnétiquement sous l'action du champ d'échange, les nitrures de Nd, Gd, Dy, Er sont dans cette situation.

Dans la région paramagnétique les moments observés sont en excellent accord avec les valeurs théoriques  $g_J [J(J+1)]^{1/2}$  de l'ion libre. Ces résultats ne permettent pas de préjuger de l'importance du champ cristallin, toutefois il semble que le splitting total soit du même ordre de grandeur que  $kT$  ( $T=300^\circ K$ ). Par contre l'analyse de la chaleur spécifique dans le domaine paramagnétique peut nous donner des renseignements sur les effets du champ cristallin. En effet, le peuplement des différents sous-niveaux issus du multiplet fondamental donne une contribution supplémentaire sous la forme d'une anomalie de SCHOTTKY dont l'analyse permet d'obtenir les paramètres du champ cristallin. Ainsi CHAUSSY dans un travail récent (39) a mis en évidence une telle anomalie sur NDy. Il était donc intéressant de poursuivre cette étude sur NNd. Une première ébauche de ce travail avait été faite par VEYSSIE (14), malheureusement la mesure de la chaleur spécifique jusqu'à  $45^\circ K$  ne permettait que d'entrevoir l'effet du champ cristallin, l'entropie magnétique excitée à cette température ne correspondant qu'au peuplement de quelques niveaux.





(Figure 38)

Chaleur spécifique de NNd

1 Echantillon N°1  
2 Echantillon N°2

Nous avons donc mesuré la chaleur spécifique d'un nouvel échantillon de 1° à 300°K. Ces deux échantillons préparés suivant la même méthode provenaient de deux séries différentes.

## II - MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 37. L'examen de la courbe  $C = f(T)$  montre qu'en dehors de l'anomalie à la température de transition ferromagnétique, la variation de la chaleur spécifique ne présente pas d'accident spectaculaire. L'allure générale à haute température est très proche de celle de Ni, toutefois l'écart  $C_{\text{Ni}} - C_{\text{Nd}}$  négatif en-dessous de 200°K change de signe pour atteindre 1 joule à 275°K. On peut y voir l'indice d'une deuxième anomalie.

Dans la zone 1°-40°K, nos mesures peuvent être comparées avec celles de VEYSSIE et coll. (8). La figure représentant la variation de C en fonction de T permet quelques remarques.

- a - La température de transition de notre échantillon est inférieure, 22,4°K au lieu de 27,6°K
- b - L'anomalie ne se présente pas sous la forme  $\lambda$ , la maximum d'une part est très arrondi, d'autre part la contribution magnétique est plus importante à basse température.
- c - Vers 40°K, loin de la transition dans la région paramagnétique, les deux courbes se rejoignent.

Nous avons vérifié que les propriétés intrinsèques de l'ion  $\text{Nd}^{+3}$  ne sont pas modifiées par ce comportement différent. En particulier, les entropies des deux échantillons calculées jusqu'à 45°K sont identiques à quelques % près.

Avant de poursuivre notre étude, il est nécessaire d'éclaircir ces quelques points liés vraisemblablement à la préparation des échantillons dont l'analyse chimique a été faite.

### III - ANALYSE DES ECHANTILLONS

Nous avons dosé quantitativement l'azote et l'oxygène qui est présent à l'état d'impureté.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous, on donne successivement les concentrations pondérales en azote et en oxygène puis la formule correspondante.

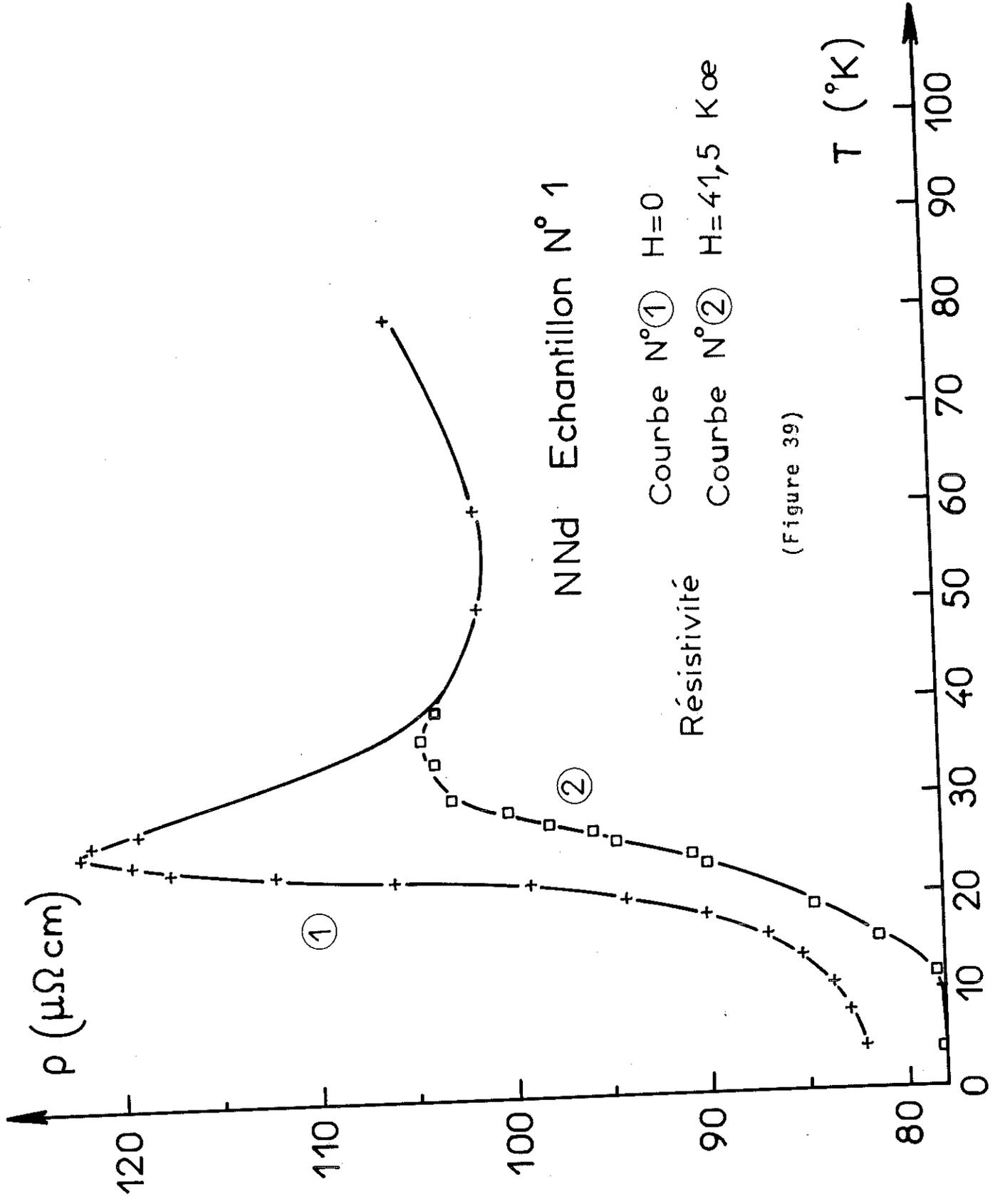
	Azote	Oxygène	Formule	$a_0$ (Å°)	$\theta_{\text{Curie}}$ (°K)
éch. n° 1	8,55 %	0,45 %	NdN <sub>0,96</sub> O <sub>0,04</sub>	5,1292	27,6
éch. n° 2	8,20 %	0,70 %	NdN <sub>0,92</sub> O <sub>0,08</sub>	5,1205	22,4

On remarque que nos échantillons sont stoechiométriques avec l'azote et l'oxygène, la concentration atomique de ce dernier est importante dans les deux échantillons, c'est vraisemblablement à cet élément qui se substitue à l'azote pour former une solution solide, qu'il faut attribuer les différences dans nos mesures.

De telles solutions ont été préparées sous la forme GdN<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> par GAMBINO ET CUOMO (20) pour des valeurs de x inférieures à 0,12. Ces composés ont toujours la structure NaCl, le paramètre cristallin décroît avec la teneur en oxygène, depuis la valeur 4,99 Å° pour x = 0 jusqu'à 4,96 Å° pour x = 0,12. En outre, la température du Curie ( $\theta$ ) et le moment magnétique ordonné ( $\sigma$ ) diminuent,  $\theta$  passe ainsi de 68°K pour x = 0 à 31°K pour x = 0,12.

Nos résultats confirment les expériences précédentes, ainsi quand la concentration atomique en oxygène double de l'échantillon 1 à l'échantillon 2, on observe une diminution du paramètre cristallin d'une part, et de la température de Curie d'autre part (voir tableau).

Nous avons mis en évidence le rôle de l'oxygène en tant qu'impureté. Et c'est plus à la teneur en oxygène qu'à la stoechiométrie en azote qu'il faut attribuer la grande dispersion des résultats entrevus dans la littérature à propos



(Figure 39)

des nitrures de terres rares magnétiques.

L'action de l'oxygène peut être recherchée dans deux directions :

- 1 - l'impureté peut modifier directement la structure électronique; nos mesures de chaleur spécifique électronique sur NLa et NY ne semblent pas le confirmer.
- 2 - sans changer appréciablement cette structure, l'impureté peut simplement influencer sur l'orientation des moments magnétiques voisins, en changeant localement la nature des couplages magnétiques.

Ainsi, l'ordre magnétique doit être plus difficile à s'établir, ce qui explique d'une part le maximum très arrondi de l'échantillon 2 et, d'autre part, la contribution magnétique à basse température très forte (0,6 J pour l'échantillon 2 et 0,2 J pour l'échantillon 1).

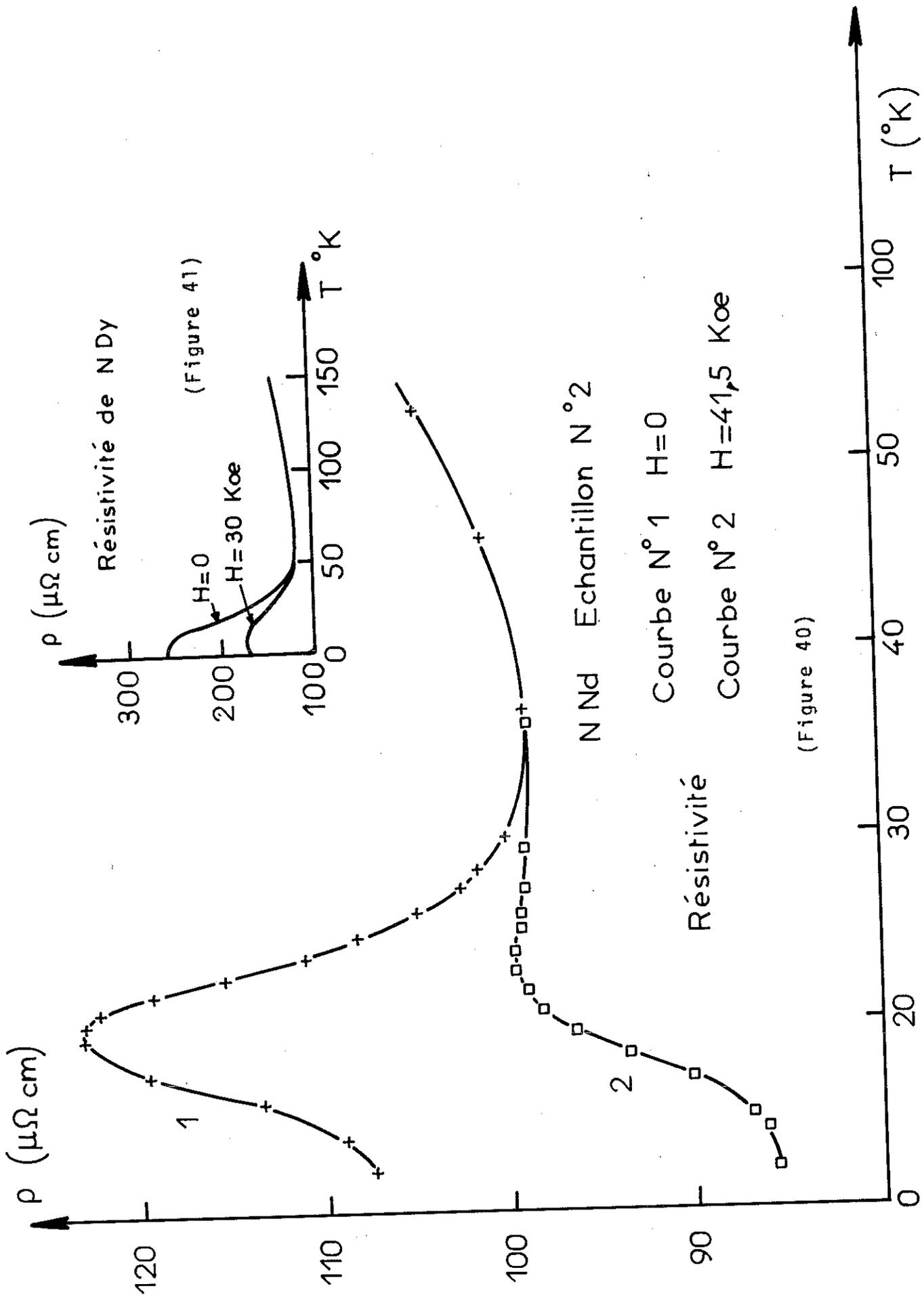
Mais la modification dans l'arrangement géométrique des moments magnétiques voisins de l'impureté doit créer un effet important sur la résistivité, la section efficace de diffusion par atome d'impureté pouvant devenir nettement plus forte que la section atomique.

Pour vérifier cette idée, nous avons étudié la résistivité des deux échantillons de NNd de composition connue avec et sans champ magnétique.

#### IV - RESISTIVITE DE NNd - EFFET DE L'OXYGENE

##### A/ RESISTIVITE EN CHAMP NUL

La résistivité a été mesurée suivant la méthode classique des quatre fils. Les résultats portés sur les figures 39 et 40 montrent des comportements différents pour les deux échantillons. L'échantillon 1 présente un maximum très marqué à la température de Curie ( $T_c \approx 26^\circ\text{K}$ ), l'anomalie s'étale largement au-dessus de  $T_c$  alors que dans la région ordonnée, la résistivité résiduelle est atteinte pour  $T = \frac{T_c}{2}$ .



L'échantillon 2 a un comportement semblable dans la région paramagnétique, mais la température critique est abaissée ( $T_c \simeq 20^\circ\text{K}$ ) et surtout la résistivité résiduelle est très forte elle est supérieure de  $10 \mu\Omega \text{ cm}$  au minimum de résistivité avant la transition.

L'action des impuretés "oxygène" n'est sensible que dans la région ferromagnétique. Ceci peut se comprendre de la façon suivante : dans l'état paramagnétique, les moments magnétiques sont complètement désordonnés, la perturbation de l'impureté y est peu ressentie.

Dans l'état ordonné, l'interaction d'échange entre électrons de conduction et électrons 4f rend les électrons sensibles aux états d'ordre ou de désordre du système de moments magnétiques.

Ainsi, si l'on suppose que chaque oxygène perturbe fortement l'orientation des moments de ses six proches voisins, le pourcentage d'atomes magnétiques qui n'ont pas d'impureté dans leur voisinage immédiat est égal pour une concentration  $C$  d'oxygène à  $(1-c)^6$ .

Nous trouvons pour l'échantillon 1:  $N = 90$  atomes non perturbés sur 100 et pour l'échantillon 2:  $N = 80$ . Il en résulte une augmentation de  $20 \mu\Omega \text{ cm}$  pour la résistivité résiduelle. Cet effet doit se saturer quand la concentration d'oxygène croît, on conçoit très bien que le réseau magnétique soit totalement perturbé dès 10 % d'impuretés.

Ainsi les mesures de résistivité sur PuC sous stoechiométrique (40) montrent qu'à partir de 10 % de lacunes, la très forte résistivité résiduelle est pratiquement indépendante de la concentration en lacunes.

Dans la série des nitrures, NDy présente une résistivité résiduelle très forte (39), supérieure de  $120 \mu\Omega \text{ cm}$  à la valeur du minimum (figure 41), notre modèle s'appliquerait donc

qualitativement à ce composé, mais avant de conclure il faut préciser la situation de NDy.

#### B/ CAS DU NITRURE DE DYSPROSIUM

NDy s'ordonne ferromagnétiquement à basse température comme NNd, avec une température de Curie déterminée par des mesures magnétiques (41) et de chaleur spécifique (39) d'environ 20°K.

De plus, des mesures de diffraction neutronique (42) ont mis en évidence une surstructure magnétique de périodicité différente de celle du réseau. L'interaction d'échange introduit alors de nouvelles frontières de discontinuité pour l'énergie des électrons. Quand l'ordre magnétique s'établit, ces nouvelles frontières qui s'ajoutent aux limites de zone de BRILLOUIN déforment la surface de FERMI et augmentent la résistivité qui s'écrit alors ( ).

$$\rho = \frac{\rho_i + \rho_p + \rho_m}{1-D}$$

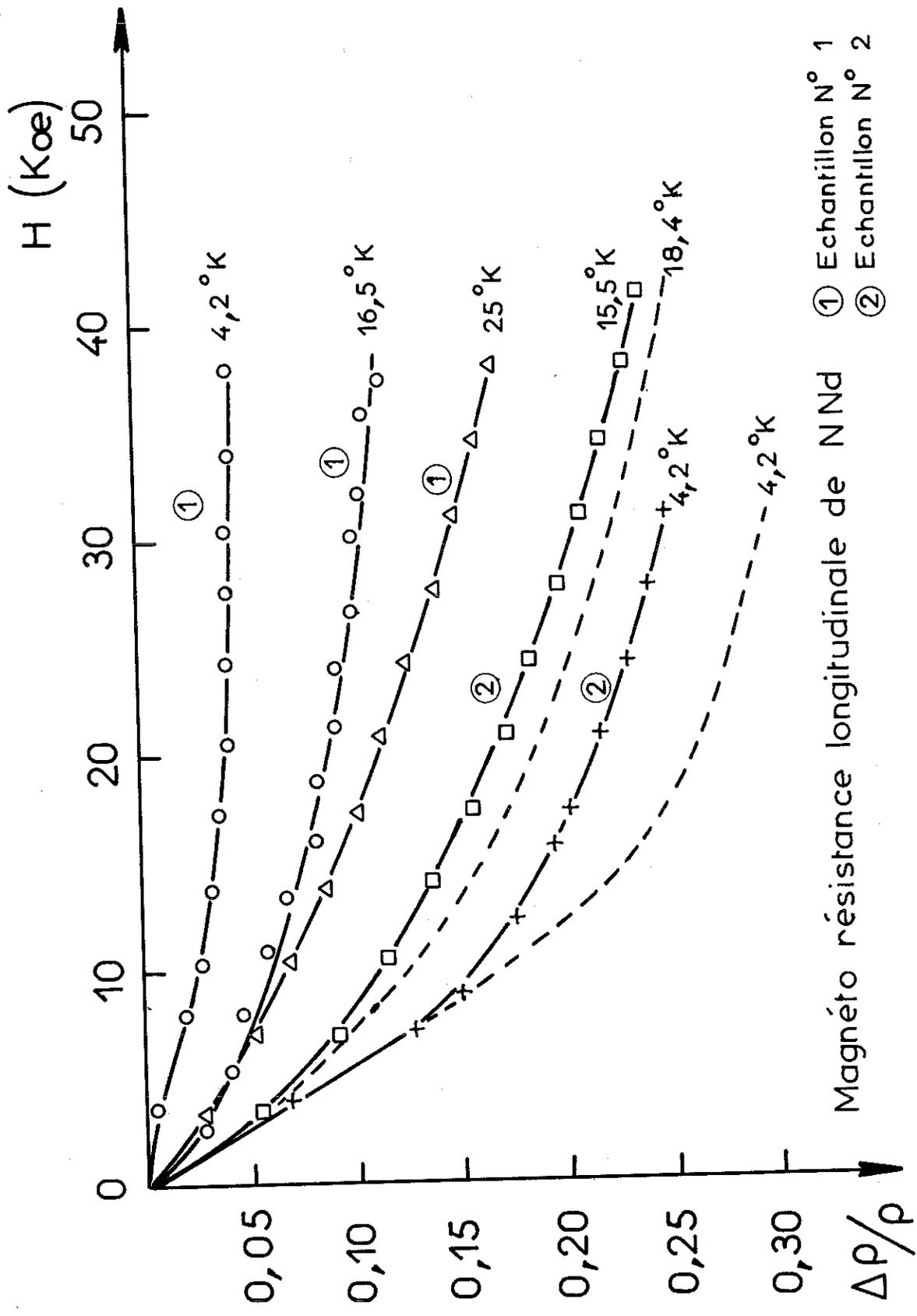
$$D \geq 0$$

$\rho_m$  = résistivité magnétique

On observera au zéro absolu une résistivité résiduelle forte égale à  $\frac{\rho_i}{1-D}$ , ce qui expliquerait le comportement de NDy à basse température. Il est cependant important de souligner qu'un tel mécanisme ne peut être effectif que si le libre parcours moyen des électrons est grand devant la périodicité de la structure magnétique.

Mais à cette contribution possible peut se superposer celle des impuretés. L'analyse de l'azote et de l'oxygène donne la formule Dy N<sub>0,83</sub> O<sub>0,17</sub>. On constate que la concentration d'oxygène est très supérieure à celle de l'échantillon NNd<sub>2</sub>, la résistivité résiduelle doit être encore considérablement augmentée.

Nous sommes en présence de deux phénomènes en concurrence, et, dans l'état actuel de nos connaissances, il est difficile d'attribuer plus à l'un qu'à l'autre les propriétés de DyN. Pour tenter d'éclaircir ce problème, nous avons mesuré



① Echantillon N° 1  
 ② Echantillon N° 2

Magnéto résistance longitudinale de NNd

Magnéto résistance longitudinale de NDY -----

(Figure 42)

la magnétorésistance longitudinale des deux échantillons de NNd ; des expériences semblables ont été faites sur NDy par CHAUSSY (39).

### C/ MAGNETORESISTANCE LONGITUDINALE

L'application d'un champ magnétique, parallèlement au champ électrique donne lieu à plusieurs effets :

- 1 - Un effet de magnétorésistance classique, parfaitement négligeable comme nous l'avons vérifié à haute température pour des champs de l'ordre de 40 KOe.
- 2 - Une réduction de la résistivité de désordre de spin  $\rho_m$ . Cet effet doit être maximal au voisinage du point de transition.
- 3 - Dans le cas d'impuretés, les perturbations locales des moments magnétiques au voisinage d'impuretés en substitution sont détruites sous l'action d'un champ suffisamment intense et n'influent plus sur la résistivité.
- 4 - Quand il existe une surstructure magnétique, le champ peut détruire celle-ci et en alignant les moments, il supprime l'effet des superzones sur la résistivité. Un champ magnétique de 25 KOe doit être suffisant pour obtenir un état ferromagnétique normal (42).

Les expériences sur NNd nous permettront de préciser l'effet des impuretés sur la magnétorésistance, nous pourrons alors discuter valablement du cas de NDy.

Nous avons mesuré la résistivité des deux échantillons de NNd sous un champ magnétique longitudinal de 41,5 KOe entre 4° et 50° K. Les résultats sont portés sur les figures (39) et (40). On constate que dès 45°K, le champ magnétique en accord avec (1) a un effet négligeable.

Pour préciser l'importance des effets (2) et (3), nous avons étudié la variation relative à température donnée,  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ , de la résistivité en fonction du champ longitudinal appliqué. Les courbes obtenues sont données figure (42).

- a - L'échantillon n° 1 (NdN  $0,96$  O  $0,04$ ) a un comportement en accord avec l'effet (2). Loin de la transition à  $4,2^\circ\text{K}$ , la variation est négligeable et se sature vers  $15 \text{ KOe}$ , ce qui laisse supposer que la résistivité résiduelle est atteinte.

L'effet du champ magnétique est plus important à mesure que l'on se rapproche de la température de transition, ce qui correspond à une réduction de la résistivité de désordre de spin.

- b - L'échantillon n° 2 (NdN  $0,92$  N  $0,08$ ) présente un effet inverse. A  $4,2^\circ\text{K}$  l'action du champ est très forte, c'est le réarrangement des moments magnétiques au voisinage des impuretés qui l'emporte. Ce phénomène diminue quand on augmente la température comme le montre la courbe tracée à  $15,5^\circ\text{K}$ .

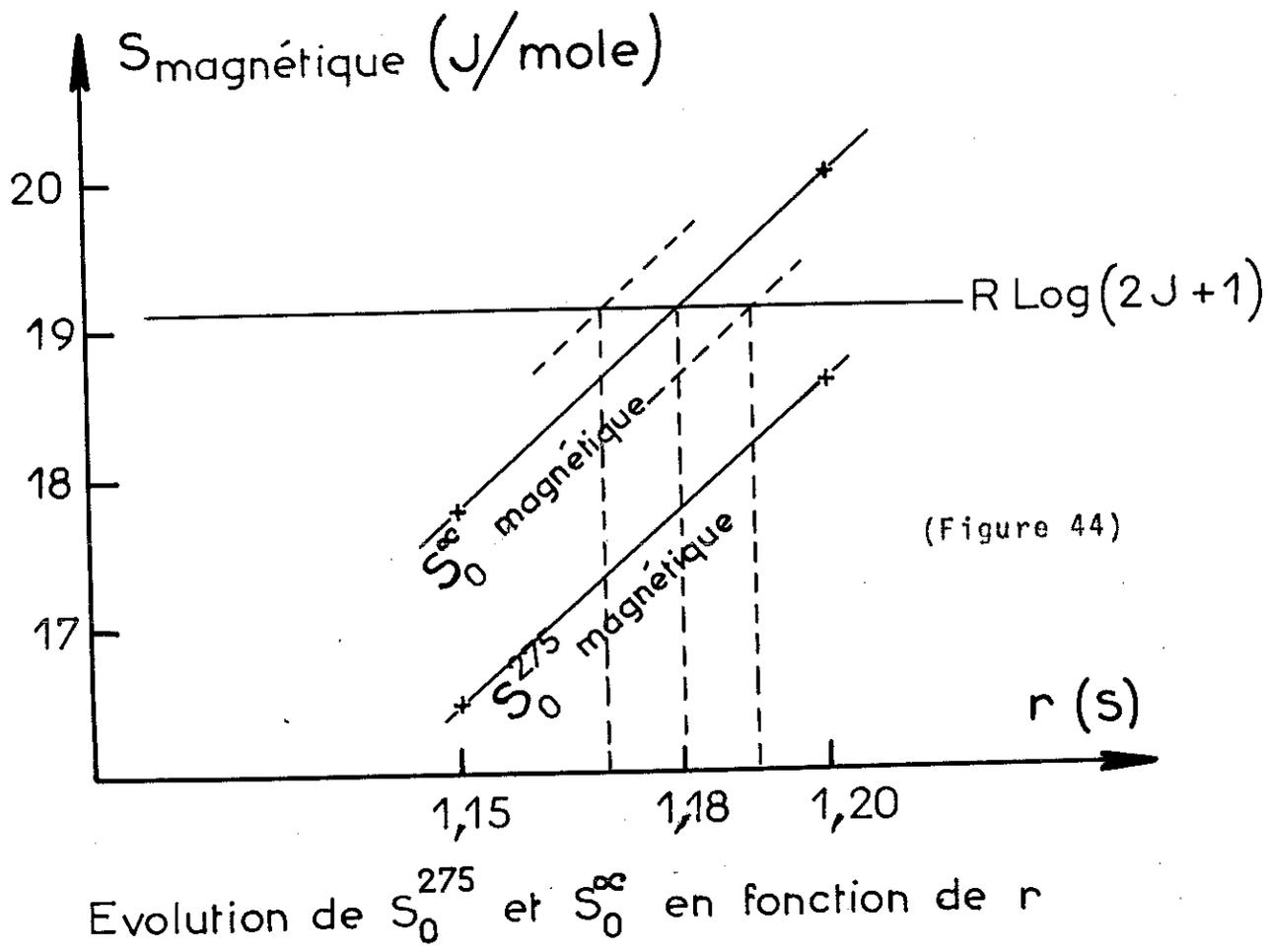
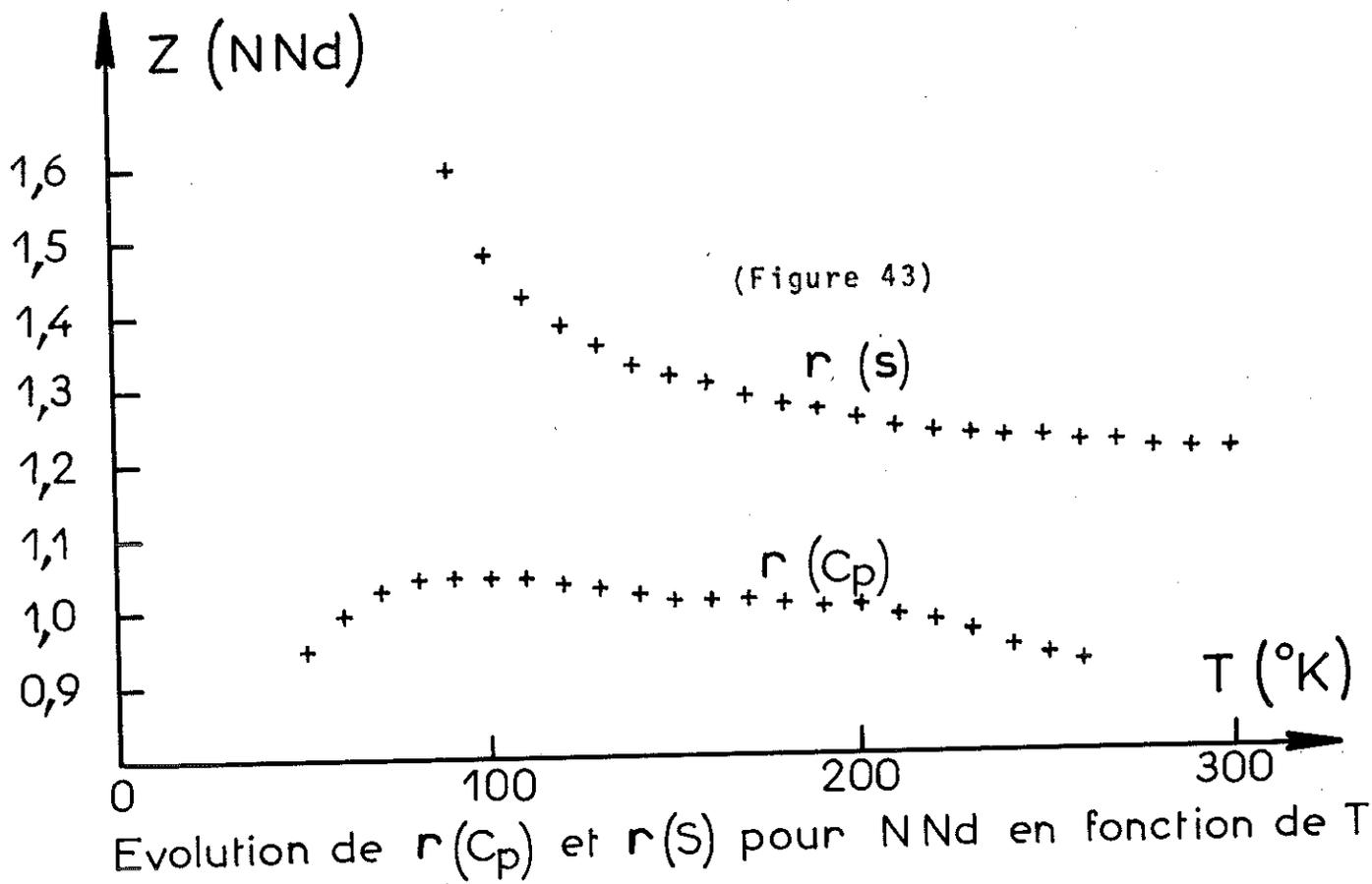
Ces expériences sur deux échantillons de même structure magnétique nous ont permis de préciser l'effet des impuretés sur la magnétorésistance; en l'absence de surstructure seule cette contribution s'ajoute.

En particulier la courbe (NNd 2- $4,2^\circ\text{K}$ ) doit présenter typiquement cet effet, la réduction de  $\rho_m$  à cette température étant négligeable ainsi que la courbe (NNd 1- $4,2^\circ\text{K}$ ) le montre.

La magnétorésistance de NDy dépend théoriquement à basse température

- 1 - de l'effet de l'oxygène. Celui-ci doit être important puisque la concentration atomique de cet élément est supérieure à celle de NNd2.
- 2 - de l'effet de surstructure qui doit être sensible pour des champs inférieurs à  $25 \text{ KOe}$ .

L'examen comparé des courbes de magnétorésistance à  $4,2^\circ\text{K}$  de NNd2 et de NDy montre qu'aucune contribution supplémentaire importante ne vient se superposer à celle des impuretés, la légère augmentation étant attribuable à un taux



On peut donc concevoir que la surstructure magnétique est bloquée, la réorientation des moments magnétiques suivant un ordre ferromagnétique simple pouvant être considérablement diminuée du fait des perturbations locales dans l'arrangement des moments au voisinage d'une impureté.

En conclusion ces manipulations mettent l'accent sur l'importance que jouent les impuretés en substitution, les différentes contributions de la résistivité magnétique dans l'état ordonné (effet des superzones, diffusion par le désordre de spin) sont considérablement perturbées.

Leur étude expérimentale ne sera possible qu'avec des échantillons peu oxydés.

#### V - ESTIMATION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE MAGNETIQUE

Rappelons que l'état fondamental de l'ion  $Nd^{+3}$  est un état  $J = \frac{9}{2}$ , à température infinie l'entropie magnétique correspondant au peuplement de cet état doit être égale à  $R \log (2J + 1) = R \log 10$ .

La chaleur spécifique magnétique se calcule par soustraction à la chaleur spécifique expérimentale des termes du réseau et des électrons.

$$C_M = C_{\text{exp}} - C_e - C_R$$

Nous prendrons  $C_e(NNd) = C_e(NLa)$ , ceci se justifie puisque nous avons montré que  $NLa$  et  $NY$  ont le même  $\chi$ .

La chaleur spécifique de réseau ( $C_R$ ) pourra s'estimer grâce à la loi des états correspondants qui, nous l'avons vu, sur  $NLa$  et  $NY$ , fournit de bons résultats à haute température (c'est la zone qui nous intéresse). Dans le cas d'un composé magnétique le rapport d'affinité  $r_s$  devient constant quand l'entropie magnétique a atteint sa valeur limite  $R \log (2J+1)$ .

Si l'on définit  $S^*$  par la relation

$$S_{T, \text{NNd}}^* = (S_M + S_R)_{T, \text{NNd}} - R \log 10$$

la variation de  $S_{\text{NNd}}^*$  représente celle de  $S_{R, \text{NNd}}$  (entropie du réseau NNd) quand l'entropie magnétique  $R \log 10$  est totalement excitée et le rapport d'affinité suivant l'axe  $T$  des courbes  $S_{\text{NNd}}^*$  et  $S_{R, \text{Nla}}$  (entropie du réseau de Nla) reste constant.

La figure 43 Donne l'évolution du rapport

$$r_s = \frac{T(S_{\text{NNd}}^*)}{T(S_{R, \text{Nla}})}$$

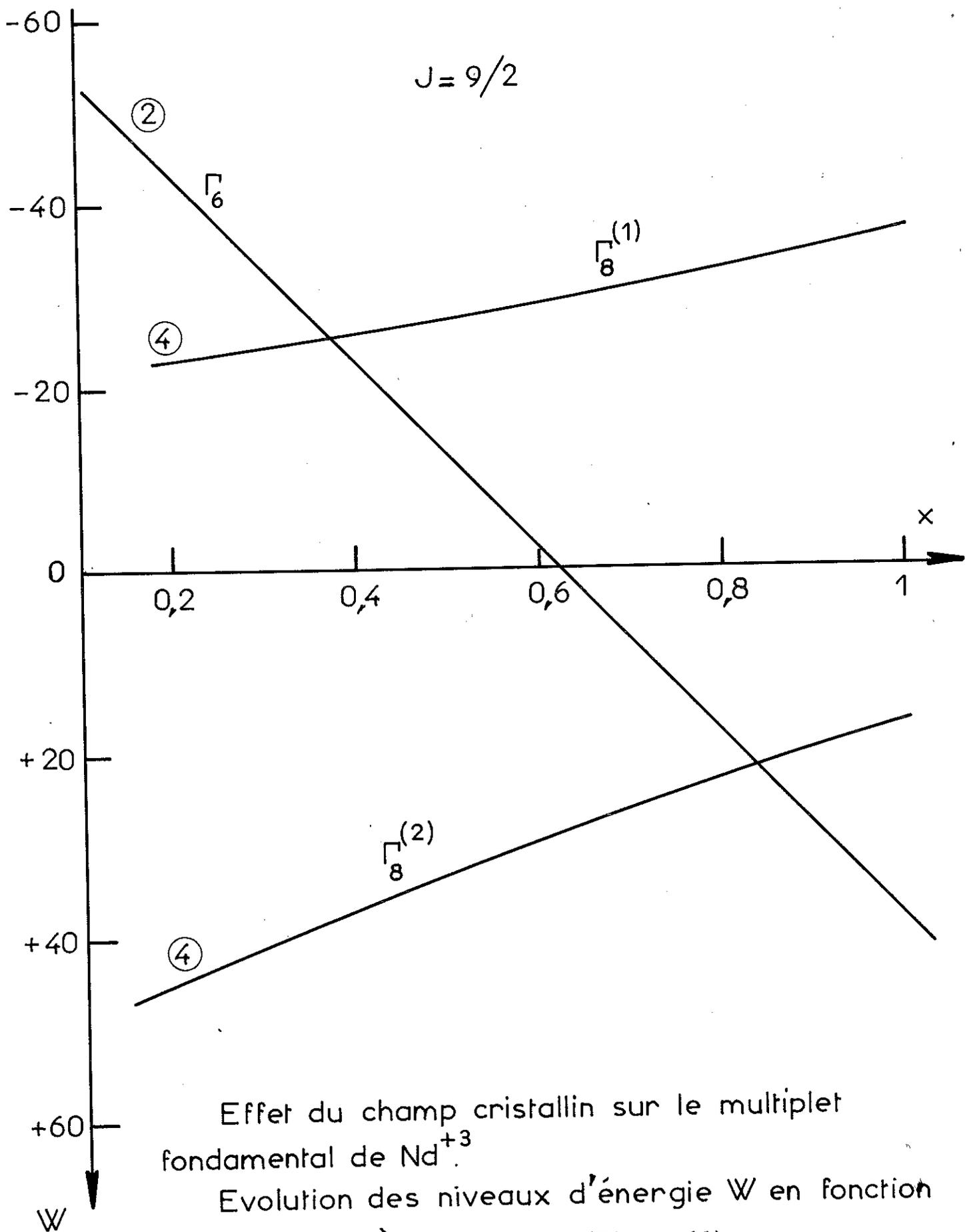
. A 275°K, ce rapport n'est pas constant;

toutefois, sa variation est lente. Comme l'entropie magnétique  $R \log 10$  n'est pas totalement excitée, la valeur limite de  $r_s$  ne peut être qu'inférieure à  $r_s(275^\circ\text{K}) = 1,2$ .

Pour préciser cette valeur, nous devons calculer l'entropie magnétique de  $T = 0$  à  $T = \infty$  associée à chaque  $r$ . La valeur limite sera celle qui donne une contribution magnétique égale à  $R \log 10$  à l'infini. Nous procédons de la façon suivante.

- 1 - Avec les données expérimentales jusqu'à 275°K, on calcule pour différentes valeurs de  $r_s$ , l'entropie magnétique  $S_0^{275^\circ\text{K}}$  dont nous avons porté la variation en fonction de  $r_s$  sur la figure 44. A cette température 90 à 95 % de l'entropie  $R \log 10$  est excitée, il est donc justifié d'extrapoler la chaleur spécifique magnétique ( $C_M$ ) jusqu'à l'infini.
- 2 - Pour cela, on identifie  $C_M$  à partir de 275°K avec la queue d'une anomalie de SCHOTTKY. Le supplément d'entropie  $S_0^\infty$  est peu sensible aux variations de  $r_s$  (10 % quand  $r_s$  passe de 1,15 à 1,20). Sur la figure 44, nous avons tracé l'évolution de  $S_0^\infty$  en fonction de  $r_s$ , on constate que la valeur  $R \log 10$  est atteinte pour  $r : 1,18$ .

Sachant que  $S_0^{275^\circ\text{K}}$  est connue à  $\pm 2$  % et  $S_0^\infty$  à 20 %, nous prendrons  $r = 1,18 \pm 0,01$ .



Effet du champ cristallin sur le multiplet  
fondamental de  $Nd^{+3}$   
Evolution des niveaux d'énergie  $W$  en fonction  
du paramètre  $x$ . (Figure 46)

La contribution magnétique  $C_M$  obtenue est représentée sur la figure 45. C'est à partir de celle-ci que nous allons chercher à estimer les paramètres du champ cristallin.

#### VI - LE CHAMP CRISTALLIN DANS $NNd$

Les ions magnétiques voient la dégénérescence spatiale de leurs moments angulaires, levée sous l'effet du champ électrostatique dû aux charges des ions environnants. LEA, LEASK et WOLF (44) ont étudié l'influence du champ cristallin sur le multiplet fondamental des ions terres rares quand ils sont placés dans un environnement à symétrie cubique et en particulier pour un site octaédrique, ce qui est le cas des nitrures de terres rares. Cette étude nous donne les valeurs des énergies des différents sous niveaux, leur multiplicité et les vecteurs propres correspondants.

Ces différentes quantités sont fonction d'un paramètre  $X$ , qui fixe l'importance relative des termes du quatrième ordre ( $A_0^4 \langle r^4 \rangle$ ) et du sixième ordre ( $A_0^6 \langle r^6 \rangle$ ) dans le développement de l'Hamiltonien cristallin. Pour  $x = \pm 1$  les termes du sixième ordre sont négligeables devant ceux du quatrième ordre. La valeur de  $x$  constitue une des inconnues de notre problème. La seconde inconnue,  $W$ , est un facteur d'échelle pour les énergies.

Nous reproduisons le diagramme de LEA, LEASK et WOLF (figure 46) qui donne la variation des valeurs propres de l'énergie en fonction de  $x$ . L'examen de cette figure nous montre que l'état fondamental du multiplet  $J = \frac{9}{2}$  de l'ion paramagnétique peut être un doublet  $\Gamma_6$  ou un quadruplet  $\Gamma_8$ .

Pour  $x > 0,85$   
le schéma des sous niveaux  
sera

$\Gamma_8^{(1)}$	quadruplet	
$\Gamma_8^{(2)}$	quadruplet	(1)
$\Gamma_6$	doublet	

Pour  $x < 0,85$   
le schéma se présentera  
ainsi

$\Gamma_8^{(1)}$		
$\Gamma_6$		(2)
$\Gamma_8^{(2)}$		

La représentation dans la région paramagnétique du terme  $C_M$  par une contribution de type SCHOTTKY nous fournira plusieurs renseignements :

- 1 - La nature de l'état fondamental (doublet ou quadruplet)
- 2 - L'importance des termes du 4e ordre proportionnel à  $x$
- 3 - Le splitting du champ cristallin et la répartition des sous niveaux en énergie.

La chaleur spécifique associée à un effet SCHOTTKY, excitation de niveaux d'énergie  $E_i$  ( $i = 0$  à  $2$ ) de multiplicité  $g_i$  s'écrit

$$C = \frac{1}{RT^2} \left\{ \frac{\sum E_i^2 g_i e^{-E_i/RT}}{\sum g_i e^{-E_i/RT}} - \left[ \frac{\sum E_i g_i e^{-E_i/RT}}{\sum g_i e^{-E_i/RT}} \right]^2 \right\}$$

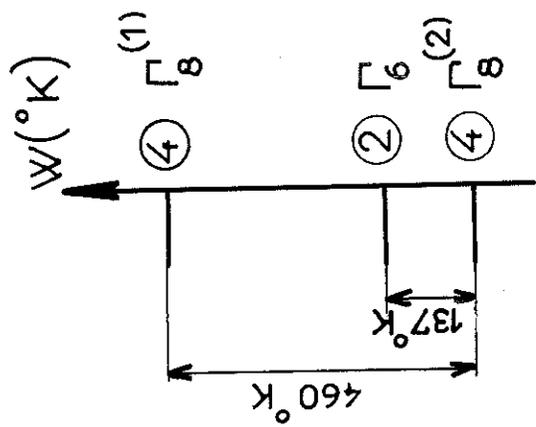
L'entropie associée à une telle anomalie est :  $R \log \sum_{j=0}^{i=n} \frac{g_j}{g_0}$ ,  $g_0$  étant naturellement la multiplicité du niveau le plus bas. Ainsi l'anomalie représentera la chaleur spécifique magnétique de NNd qui ne s'ordonne pas, la différence d'entropie entre les courbes expérimentales et théoriques doit se retrouver entièrement dans la région des basses températures.

La détermination des paramètres est facilitée par une remarque. En effet, le choix de  $X$  impose une répartition des niveaux donnée  $E_0, E_1, E_2$ , fonction linéaire du facteur d'échelle  $W$ . Il en ressort une propriété intéressante des anomalies de SCHOTTKY.

L'expression ci-dessus étant uniquement fonction de  $E_i/RT$  (avec  $E_i = We_i$ ,  $e_i$  : donnée de la figure 46), nous voyons que le choix d'un autre  $W$ ,  $W'$  par exemple, n'a pour effet que de déplacer la courbe  $C = f(E_i/RT)$  suivant l'axe des  $T$  par une affinité orthogonale de rapport  $\frac{W'}{W}$ . En effet, nous avons la relation

$$\frac{E_i}{RT} = \frac{We_i}{RT} = \frac{W'e_i}{R(Tx\frac{W'}{W})}$$

$\Delta C$  (J/mole $^{\circ}$ K)



Disposition des sous niveaux

pour  $x=0,71$

$W=460^{\circ}$ K

(Figure 45)

- ① Chaleur spécifique magnétique de NNd
- ② Chaleur spécifique calculée à partir d'une anomalie de Schottky

T ( $^{\circ}$ K)



- Le choix des paramètres s'effectuera en deux étapes :
- 1 - Choisir une valeur de  $x$  tel que le maximum de la courbe théorique coïncide avec celui de la courbe expérimentale.
  - 2 - Faire varier le facteur d'échelle  $W$  (c'est-à-dire le splitting total) pour obtenir la superposition des 2 courbes à haute température dans la région paramagnétique.

L'accord est satisfaisant, à haute température, entre les 2 courbes pour  $X = 0,71 \pm 0,01$  ;  $W = 460^\circ\text{K} \pm 80^\circ\text{K}$  (figure 45).

Cette valeur de  $x$  entraîne que le schéma des niveaux est du type (2) avec un quadruplet  $T_8^{(2)}$  comme fondamental (figure 45).

Il faut souligner que la courbe théorique est très sensible à de faibles variations soit de  $x$ , soit de  $W$ . Par exemple à  $x$  constant, il est facile d'apprécier une variation de  $10^\circ\text{K}$  du "splitting". Les erreurs sur ces paramètres résultent non pas du choix de l'analyse par une SCHOTTKY mais surtout des erreurs expérimentales.

A basse température, les deux courbes s'écartent ; nous avons vérifié que la différence d'entropie entre la contribution magnétique totale et celle de l'anomalie de SCHOTTKY correspond bien à l'excitation du niveau fondamental dans la région ordonnée. Dans notre cas

$$\begin{cases} \Delta S \text{ (théorique)} = R \log 4 \\ \Delta S \text{ (expérimental)} = R \log 3,8 \end{cases}$$

De l'ensemble de ces résultats se dégage donc une certaine cohérence qui permet d'accorder confiance à la valeur obtenue pour le "splitting" du champ cristallin.

On obtient une justification du "splitting" à partir des résultats obtenus par COOPER (45) dans le cas de  $T_mN$ . Par des mesures de résonance électronique, il a montré que dans ce composé,  $x$  est compris entre  $-0,98$  et  $-1$  et que le splitting total du champ cristallin est compris entre  $700$  et  $1000^\circ\text{K}$ . Si l'on admet que le coefficient  $A_0^4 \langle r_4 \rangle$  dans l'hamiltonien de champ cristallin varie peu pour une série de composés isomorphes, les calculs de LEA, LEASK et WOLF permettent alors

de déduire le "splitting" qui en résulterait pour  $\text{Nd}$ . On trouve  $500 \pm 100^\circ\text{K}$  en bon accord avec nos résultats.

- Le calcul du moment magnétique à saturation serait une excellente vérification de notre travail. Les interactions d'échange lèvent la dégénérescence des sous niveaux  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_8$ . En admettant que ces effets sont suffisamment petits pour être traités comme une perturbation agissant sur les états du champ cristallin, on peut calculer par approximation d'un effet Zeeman linéaire le moment ordonné. Avec un niveau  $\Gamma_6$  comme fondamental, le moment magnétique isotrope est de  $1,33 \mu_B$ . Avec un niveau  $\Gamma_8$ , le moment dépend de la direction de facile aimantation par rapport aux axes du cube. Pour la direction (100) le moment ordonné est de l'ordre de  $2,15 \mu_B$ , valeur voisine des données de la littérature.

- Malheureusement, il est difficile d'accorder confiance aux valeurs du moment magnétique quand on connaît les effets importants des impuretés "oxygène" en substitution sur les propriétés magnétiques à l'état ordonné. Ainsi, à un déplacement de la température de Curie de  $5^\circ\text{K}$  entre nos deux échantillons doit correspondre une variation importante du moment magnétique. GIAMBINO et CUOMO en effet, ont noté sur  $\text{GdN}_{1-x}\text{O}_x$  une décroissance de  $\theta$  et du moment magnétique  $\sigma$  : pour  $x = 0$   $\theta = 68^\circ\text{K}$   $\sigma = 7 \mu_B$  et pour  $x = 0,12$   $\theta = 31^\circ\text{K}$   $\sigma = 2,3 \mu_B$ .

Conclusion : Les mesures de chaleur spécifique jusqu'à  $300^\circ\text{K}$  nous ont permis de mettre en évidence l'importance du champ cristallin sur un nitrure de la première série. Cet effet chiffré sur  $\text{NdY}$  (38) semble donc être une propriété commune à tous les nitrures qui s'ordonnent à basse température tels que  $\text{TbN}$ ,  $\text{HoN}$  et  $\text{ErN}$ . Par contre, les interactions d'échange sont fortement perturbées par la présence d'impuretés, leur étude sur ces mêmes nitrures est étroitement liée à la métallurgie.

C O N C L U S I O N

Au début de cette étude, nous nous étions fixés trois centres d'intérêt qui permettraient soit de préciser, soit de confirmer les problèmes mis en lumière par les études précédentes faites dans ce laboratoire (14, 39).

- préciser la structure électronique de NLa
- éclaircir la situation d'un nitrure particulier : NCe
- enfin, chiffrer l'importance du champ cristallin dans NNd et par la même, confirmer cet effet sur un nitrure magnétique de la première série.

La mesure de la chaleur spécifique de NLa, ainsi que de NY nous a permis de déterminer avec précision la densité d'états au niveau de Fermi. Il ressort de cette étude que le nitrure de lanthane se classe dans la grande famille des composés interstitiels de métaux de transition à structure ClNa. Comme dans ces composés, il n'existe pas de liaison à caractère donné, mais plutôt un caractère dominant, ionique dans le cas des nitrures, avec mélange d'un caractère covalent. Cette situation résulte de la position relative et du degré de mélange des niveaux du métalloïde et des états de la terre rare.

Un développement intéressant résultera dans la possibilité d'obtenir des nitrures sous stœchiométriques, ce qui permettrait d'étudier l'évolution de la structure électronique de façon continue quand on passe de la terre rare (bande d) au nitrure stœchiométrique (fort mélange d'une bande d avec les états 2p de l'azote).

Dans le cas du nitrure de Cérium, nos mesures de chaleur spécifique confirment la présence au niveau de Fermi d'un état lié virtuel 4f non magnétique. Cette situation est corroborée par des mesures à haute température qui peuvent s'interpréter comme une transition partielle d'un état non magnétique à un état magnétique. Mais des grandeurs physiques telles que la valence, le moment magnétique restent inconnues, de ce fait l'analyse quantitative de cette transition est un des problèmes qui se posent. Là aussi l'étude des nitrures sous stoechiométriques serait un excellent moyen d'investigation des niveaux liés virtuels 4f.

Enfin, l'étude de la chaleur spécifique de NNd nous a permis de connaître l'effet du champ cristallin. Les résultats obtenus seraient intéressants pour interpréter convenablement les intéressantes propriétés magnétiques des nitrures de terres rares. Malheureusement, l'examen des courbes de chaleur spécifique et de résistivité de plusieurs échantillons doublé de leur analyse chimique a révélé des propriétés insoupçonnées au début de cette étude. La présence d'impuretés "oxygène" en substitution modifient considérablement les propriétés magnétiques des nitrures à l'état ordonné. Température de Curie, résistivité résiduelle et moment magnétique ordonné dépendent fortement du taux d'oxygène.

Par des mesures de magnéto-résistance longitudinale nous avons pu estimer l'effet de l'impureté sur la résistivité de NNd, mais par contre, il semble que dans le cas de NDy, la présence de l'oxygène masque les effets possibles d'une surstructure magnétique.

Dans l'état actuel de la métallurgie des nitrures, l'étude quantitative des propriétés magnétiques à l'état ordonné est très compromise.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - COQBLIN -- Thèse Paris (1967)
- 2 - DE GENNES -- Le Journal de Physique 23, 510 (1962)
- 3 - GAUME, MAHN -- Bulletin Soc. Chimique de France 1862 (1956)
- 4 - TRAMMEL -- Phys. Rev. 131, 932 (1963)
- 5 -
- 6 -
- 7 - Temperature-Measurement and control - Herzfeld
- 8 - VEYSSIE, CHAUSSY et BERTON -- Phys. Letters 13, 1, 29 (1964)
- 9 - PARKINSON, SIMON et SPEDDING -- Proc. Roy. Soc. A 207, 137  
(1951)
- 10 - MONTGOMERY et PELLIS -- Proc. Phys. Soc. 78, 622 (1961)
- 11 - GEBALLE, MATHIAS and all -- Physics 2, 6, 293 (1966)
- 12 - SCHUMACHER and WALLACE -- Inorg. Chem. 5, 106 (1966)
- 13 - DIDCHENKO and GORTSEMA -- J. Phys. Chem. Sol. 24, 863 (1963)
- 14 - VEYSSIE -- Thèse Grenoble (1965)
- 15 - SPEDDING, DAANE, HERRMANN -- J. Metals 209, 895 (1957)
- 16 - LALLEMEND -- Thèse Paris (1966)
- 17 - VEYSSIE, BROCHIER, NEMOZ, BLANC -- Phys. Letters 14, 261 (1965)
- 18 - HEIN, FALGE, MATHIAS et CORENZWIT -- Phys. Rev. Letters 2,  
12, 500 (1959)
- 19 - GIORGI, SZKARZ, STORMS et BOWMAN -- Phys. Rev. 125, 837 (1963)
- 20 - GAMBINO et CUOMO - J. of The Electrochem. Soc. 113, 4, 101  
(1966)
- 21 - COSTA -- Colloque International sur les dérivés semi métal-  
liques (1965)

- 22 - BILZ -- Zeitschrift für Physik 153, 338 (1958)
- 23 - DIMMOCK and FREEMAN -- Phys. Rev. Letters 13, 25, 750 (1964)
- 24 - ERN and SWITENDICK -- Phys. Rev. 137, A 1927 (1965)
- 25 - HOFFMANN, PASKIN, TANES and WEISS -- J. Phys. Chem. Sol. 1,  
45 (1956)
- 26 - STOUT and CATALAN -- J. of Chem. Phys. 23, 11, 2013 (1955)
- 27 - GMELIN -- Thèse Grenoble (à paraitre)
- 28 - SPEEDING, GSCHNEIDNER, DAANE -- J. Am. Chem. Soc. 80, 4499  
(1958)
- 29 - ZALKIN, TEMPLETON -- Acta Cryst. 6, 269 (1953)
- 30 - GSCHNEIDNER -- Rare Earth alloys
- 31 - VON ESSEN et KLEMM - Z. Anorg. Allg. Chem. 317, 25 (1962)
- 32 - GSCHNEIDNER and SMOLUCHOWSKI -- J. Less Common Metals 5,  
374 (1963)
- 33 - WILKINS, CLARK and LEINHARDT -- Bull. Am. Phys. Soc. 7,  
579 (1962)
- 34 - BEECROFT and SWENSON -- J. Phys. Chem. Sol. 15, 234 (1960)
- 35 - JAYARAMAN -- Phys. Rev. 137, A 179 (1965)
- 36 - MAC LURE -- J. Phys. Chem. Sol. 24, 871 (1963)
- 37 - DIDCHENKO and GORTSEMA -- J. Phys. Chem. Sol. 24, 863 (1963)
- 38 - LALLEMEND -- Communication particulière
- 39 - CHAUSSY -- Thèse Grenoble (1967)
- 40 - LALLEMEND, COSTA et PASCARD -- J. Phys. Chem. Sol. 26,  
1255 (1965)
- 41 - BUSCH, JUNOD, VOGT and HULLIGER -- Phys. Letters 6, 1, 79  
(1963)
- 42 - CHILD, WILKINSON, CABLE, WOELLER and WOLLAN -- Phys. Rev. 131,  
922 (1963)
- 43 - ELLIOT and WEDGWOOD -- Proc. Phys. Soc. 81, 846 (1963)
- 44 - LEA, LEASK and WOLF -- J. Phys. Chem. Sol. 23, 1381 (1962)
- 45 - COOPER -- J. Applied. Phys. 37, 3, 1384 (1966)

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie  
de Grenoble